

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Síntese de zeólita ZSM-5 *template-free* empregando
hidrochars oriundos de biomassas

Helena Schneider

Porto Alegre, 09 de abril de 2024

Helena Schneider

**Síntese de zeólita ZSM-5 *template-free* empregando
hidrochars oriundos de biomassas**

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química como requisito
para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.

Área de concentração:
Fenômenos de Transporte e Operações
Unitárias

Orientadores:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio
Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientadora
Dr^a. Camila Gomes Flores

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo listada, aprova a Tese de Doutorado *Síntese de zeólita ZSM-5 template-free empregando hidrochars oriundos de biomassas* elaborado por Helena Schneider, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a Francine Bertella
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Prof. Dr. Marçal Pires
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS)

Prof^a. Dr^a Michèle Oberson de Souza
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

ATA DA DEFESA DISPONÍVEL NO ANEXO I

RESUMO

Resíduos lignocelulósicos foram transformados em materiais de alto valor agregado – hidrochars, através do processo de carbonização hidrotérmica. A influência da temperatura e do tempo de carbonização nas propriedades dos hidrochars derivados de casca de arroz e casca de acácia negra exausta foram analisados. Foi observado que a carbonização hidrotérmica da casca de arroz e da casca de acácia negra aumentou o teor de carbono, a porosidade e a quantidade de grupos funcionais do material sólido. Devido às características poliaromáticas dos hidrochars, sobretudo aqueles sintetizados em condições mais extremas, esses foram testados como agentes modificadores de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas ZSM-5 *template-free*. Foi avaliada a influência da quantidade de hidrochar adicionado na síntese da zeólita assim como o material de origem do hidrochar (casca de arroz ou casca de acácia negra exausta). Observou-se que o hidrochar pouco influenciou nas características texturais e na razão Si/Al das zeólitas. Contudo, foram identificados impactos na acidez e morfologia. O hidrochar foi capaz de aumentar a quantidade de sítios de Brønsted na zeólita e levar a formatos de cristais aglomerados em esferas e geminados. Conseqüentemente, as zeólitas com hidrochar exibiram maior conversão no craqueamento de n-hexano, favorecendo a formação de olefinas, devido a grande quantidade de sítios de Brønsted e seletividade de forma. Contudo, elas exibiram menor conversão de metanol em hidrocarbonetos, favorecendo a formação de dimetil-éter, em função de sua rápida desativação. Portanto, o uso dos hidrochars na síntese de zeólita ZSM-5 *template-free* foi de grande importância para aumentar a acidez do material zeolítico obtido.

Palavras-chave: carbonização hidrotérmica, casca de arroz, resíduo de casca de acácia negra, hidrochar, ZSM-5 *template-free*, craqueamento, MTH, acidez.

ABSTRACT

Lignocellulosic waste were transformed into high value-added materials, hydrochars, through the process of hydrothermal carbonization. The influence of carbonization temperature and time on the properties of hydrochars derived from rice husk and exhausted black wattle bark were analyzed. It was observed that hydrothermal carbonization of rice husk and black wattle bark increased the carbon content, porosity and the amount of functional groups in the solid material. The synthesized hydrochars were tested as textural, morphological and acidity modifying agents in template-free ZSM-5 zeolites, due to the presence of aromatic rings in their structure, especially those synthesized under more extreme conditions. The influence of the amount of hydrochar added to the zeolite synthesis and the source material of the hydrochar (rice husk or exhausted black wattle bark) was evaluated. It was observed that the hydrochar had little influence on the textural characteristics and Si/Al ratio of the zeolites. However, impacts on acidity and morphology were identified. The hydrochar was able to increase the amount of Brønsted sites in the zeolite and led to sphere agglomerated and twinned crystal shapes. Consequently, the zeolites with hydrochar exhibited higher conversion in the cracking of n-hexane, favoring the formation of olefins, due to the large amount of Brønsted sites and shape selectivity; however, they exhibited lower conversion of methanol into hydrocarbons, favoring the formation of dimethyl-ether due to its rapid deactivation. Therefore, the use of hydrochars in the synthesis of template-free ZSM-5 zeolite was of great importance in increasing the acidity of the zeolitic material obtained.

Keywords: hydrothermal carbonization, rice husk, black wattle bark waste, hydrochar, template-free ZSM-5, cracking, MTH, acidity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema simplificado sobre os principais tópicos abordados na revisão bibliográfica.	29
Figura 3.2 – Configuração molecular dos tetraedros de silício e alumínio compensados pelo cátion genérico M^+ para a formação de zeólitas.....	30
Figura 3.3 – Ilustração dos canais retos (a) e sinusoidais (b) da zeólita do tipo MFI.....	31
Figura 3.4 – Modelo clássico de crescimento de cristal através da adição de monômeros nas posições canto, degrau e terraço.....	34
Figura 3.5 – Caminhos clássico e não-clássico para cristalização.....	34
Figura 3.6 – Formas de sítios ácidos presentes nas zeólitas.....	36
Figura 3.7 – Resumo sobre os métodos de obtenção de zeólitas hierárquicas através das abordagens <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	39
Figura 3.8 – Diagrama pressão (MPa) <i>versus</i> temperatura ($^{\circ}C$) com a curva de vapor d'água indicando os principais produtos da conversão hidrotérmica.	44
Figura 3.9 – Representação esquemática das reações que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica de biomassa lignocelulósica.	45
Figura 3.10 – Rotas de formação do hidrochar: rearranjo da celulose e policondensação de 5-hidroximetilfurfural (HMF).	46
Figura 3.11 – Representação da estrutura polimérica de taninos condensáveis	50
Figura 4.1 – Esquema simplificado das atividades experimentais realizadas para a preparação dos hidrochars.	64
Figura 4.2 – Fotografia dos reatores de autoclave com carcaça externa de aço inoxidável e copo interno de politetrafluoretileno com capacidade de 120 mL.	65
Figura 4.3 – Esquema simplificado das atividades experimentais realizadas para a preparação, caracterização e testes catalíticos das zeólitas.....	70
Figura 4.4 – Esquema de preparação da zeólita ZSM-5 utilizado neste trabalho.	72
Figura 5.1 – Diagrama de Van Krevelen apresentando os hidrochars sintetizados neste trabalho, as biomassas <i>in natura</i> (casca de arroz e casca de acácia negra exausta) e os caminhos de reação para demetanação e desidratação. Valores de referência para carvão bituminoso e sub-bituminoso foram obtidos de Park and Jang (2011) (PARK, JANG, 2011), para lignito de Liu et. al (2013) (LIU,	

Zhengang, QUEK, et al., 2013) e para turfa de Moore et. al (2018) (MOORE, LARGE, et al., 2018).....	84
Figura 5.2 – Poder calorífico superior (PCS) expresso em MJ kg ⁻¹ , calculado através da equação proposta por Jenkins e Ebeling (1985), para os hidrochars e as biomassas precursoras.....	85
Figura 5.3 – Espectros de FTIR para a casca de arroz e seus hidrochars (a) e para o resíduo de casca de acácia negra exausta e seus hidrochars (b).	86
Figura 5.4 – Curvas de TGA e DTG para a casca de acácia negra exausta (BW) e seus hidrochars BW4, BW5 e BW6 (a,b) e para a casca de arroz (RH) e seus hidrochars RH5 e RH6 (c,d).....	89
Figura 5.5 – Isotermas de adsorção-dessorção da casca de arroz e seus hidrochars RH5 e RH6 (a) e da casca de acácia negra e seus hidrochars BW4, BW5 e BW6 (b).....	91
Figura 5.6 – Imagens de MEV da casca de arroz (a,b) e hidrochars RH4 (e,f), RH5 (i,j) e RH6 (m,n), e casca de acácia negra exausta (c,d) e hidrochars BW4 (g,h), BW5 (k,l) e BW6 (o,p) nas ampliações de 100x e 2,500x com voltagem de aceleração de 5 kV.	94
Figura 5.7 – Imagem de MEV do hidrochar BW4 (hidrochar derivado de casca de acácia negra exausta sintetizado a 200 °C por 15 h) evidenciando a presença de microesferas.	95
Figura 5.8 – Difractogramas de raios X das zeólitas sintetizadas.....	98
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção de N ₂ das zeólitas sintetizadas sem hidrochar (a), com hidrochar de casca de arroz (b) e com hidrochar de casca de acácia negra exausta (c).....	99
Figura 5.10 – Distribuição de poros determinada por BJH nas zeólitas de referência (TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5) e naquelas sintetizadas com uso de 5 % de hidrochar de casca de arroz (5RH-ZSM-5) e de casca de acácia (5BW-ZSM-5)	101
Figura 5.11 – Microscopias das zeólitas TF-ZSM-5 (a), TFC-ZSM-5 (b), 5RH-ZSM-5 (c) e 5BW-ZSM-5 (d).....	103
Figura 5.12 – Perfis de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH ₃) das zeólitas TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5.....	104
Figura 5.13 – Conversão de n-hexano, sob as zeólitas sintetizadas, nos tempos espaciais de 3, 17 e 32 min, durante reação de craqueamento.	107

Figura 5.14 – Seletividade para olefinas (propileno e butileno) nos tempos espaciais de 3, 17 e 32 min das zeólitas sintetizadas na reação de craqueamento de n-hexano.	108
Figura 5.15 – Conversão de metanol, sob as zeólitas sintetizadas, nos tempos espaciais de 1, 2, 3, 4 e 5 h durante a reação de MTH.	109
Figura 5.16 – Esquema exemplificando a hipótese proposta para as reações MTH e craqueamento do n-hexano nas zeólitas sintetizadas.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação das zeólitas quanto ao número de de átomos T na abertura do poro e seu respectivo tamanho.	31
Tabela 3.2 – Classificação das zeólitas quanto à razão Si/Al e exemplos de zeólitas dessas classes segundo Auerbach, Carrado e Dutta (2003).	33
Tabela 3.3 – Trabalhos encontrados na literatura que utilizam materiais de baixo custo para geração de mesoporos em zeólitas, parâmetros utilizados (agente formador de mesoporo, quantidade de agente, zeólita sintetizada) e principais resultados (área superficial específica BET, volume total de poros, volume microporoso e volume mesoporoso).....	41
Tabela 3.4 – Métodos termoquímicos de conversão de biomassa e suas principais características (atmosfera, temperatura e tempo de operação e principal objetivo).	43
Tabela 3.5 – Trabalhos encontrados na literatura em que foi realizada a carbonização hidrotérmica de casca de diferentes tipos de árvores, com destaque para os parâmetros utilizados (razão entre massa de casca e volume de água, atmosfera, temperatura e tempo de reação) e principais resultados encontrados (rendimento, quantidade de cinzas, razões mássicas H/C e O/C e área superficial específica BET).	53
Tabela 3.6 – Trabalhos encontrados na literatura em que foi realizada a carbonização hidrotérmica de casca de arroz, destacando os parâmetros utilizados (razão entre massa de casca de arroz e volume de água, atmosfera, temperatura e tempo de reação) e principais resultados encontrados (rendimento, quantidade de cinzas, razões mássicas H/C e O/C e área superficial específica BET).....	59
Tabela 4.1 – Condições (temperatura e tempo) e identificação de cada hidrochar sintetizado a partir da casca de arroz e casca de acácia negra exausta. Para todos os experimentos foi utilizada a mesma razão entre resíduo e água de 0,1 g mL ⁻¹	66
Tabela 4.2 – Identificação das amostras, hidrochar utilizado e proporção entre hidrochar e solução de síntese utilizada em cada zeólita sintetizada.	73
Tabela 5.1 – Umidade, composição elementar (C, H, N, O) e composição bromatológica (celulose, hemicelulose, lignina) das biomassas lignocelulósicas casca de arroz e resíduo de casca de acácia negra.	79

Tabela 5.2 – Rendimento, umidade, e teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nos hidrochars de casca de arroz e casca de acácia negra exausta.	82
Tabela 5.3 – Teores de cinzas estimado por TGA para casca de arroz, casca de acácia negra exausta e os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6.	89
Tabela 5.4 – Propriedades texturais, área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_{tot}) para casca de arroz, casca de acácia negra exausta e os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6.	92
Tabela 5.5 – Rendimento da síntese da zeólita com base em silício residual no líquido de síntese e no silício recuperado na zeólita.	97
Tabela 5.6 – Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas.	100
Tabela 5.7 – Razões molares de SiO_2/Al_2O_3 calculadas a partir da análise de FRX.	101
Tabela 5.8 – Quantidade e temperatura do ponto máximo da banda (pico) determinados para os sítios fracos e fortes através da análise de TPD-NH ₃	104
Tabela 5.9 – Quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted determinados pela análise de FTIR-Py e a razão entre estes (B/L).	105
Tabela 5.10 – Seletividade para DME e olefinas leves (etileno e propileno) após de 1, 2, 3, 4 e 5 h de reação MTH utilizando as zeólitas sintetizadas.	110
Tabela I.1 – Análise da influência do tratamento hidrotérmico no teor de carbono do sólido para a casca de arroz in natura (RH) e casca de acácia Negra exausta (BW) através de análise estatística ANOVA de uma via e teste de Dunnett post-hoc, considerando $p < 0,05$ significativo.	135
Tabela II.1 – Comparação textural (área superficial específica e externa, volume de poros total, microporos e mesoporos e fator hierárquico) para avaliar influência da calcinação na zeólita template-free sintetizada sem hidrochar realizada através de análise estatística teste t não-pareado considerando $p < 0,05$ significativo.	137
Tabela II.2 – Comparação textural (área superficial específica e externa, volume de poros total, microporos e mesoporos e fator hierárquico) para avaliar influência da quantidade e tipo de hidrochar adicionado à zeólita realizada através de análise estatística ANOVA de duas vias e o teste de Tukey post-hoc considerando $p < 0,05$ significativo.	137

Tabela III.1 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos após 3 min de reação de craqueamento de n-hexano utilizando as diferentes zeólitas sintetizadas.	139
Tabela III.2 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos após 17 min de reação de craqueamento de n-hexano utilizando as diferentes zeólitas sintetizadas.	139
Tabela III.3 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos após 32 min de reação de craqueamento de n-hexano utilizando as diferentes zeólitas sintetizadas.	139
Tabela IV.1 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos espaciais de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita TF-ZSM-5.	141
Tabela IV.2 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos espaciais de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita TFC-ZSM-5.	141
Tabela IV.3 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos espaciais de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 2RH-ZSM-5.	141
Tabela IV.4 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos espaciais de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 5RH-ZSM-5.	142
Tabela IV.5 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos espaciais de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 2BW-ZSM-5.	142
Tabela IV.6 – Seletividade para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos espaciais de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 5BW-ZSM-5.	142

LISTA DE SIGLAS

ATR	refletância total atenuada, do inglês <i>attenuated total reflectance</i>
BET	método de Brunauer–Emmett–Teller
BJH	método Barret-Joyner-Alenda
b.s.	base seca
DRX	difração de raios X
EDS	espectroscopia de energia dispersiva, do inglês <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EUA	Estados Unidos da América
FDA	fibra em detergente ácido
FDN	fibra em detergente neutro
FRX	fluorescência de raios X
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	Associação Internacional de Zeólitas, do inglês <i>International Zeolite Association</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFI	<i>Mobil Five</i>
MIR	região do infravermelho médio, do inglês <i>mid-infrared</i>
MR	<i>membered-ring</i>
MTH	conversão de metanol em hidrocarbonetos, do inglês <i>methanol to hydrocarbons</i>
OSDA	agente orgânico direcionador de estrutura, do inglês <i>organic structure directing agent</i>
P.A.	para análise
PTFE	politetrafluoretileno
TBA ⁺	íon tetrabutilamônio
TEA ⁺	íon tetraetilamônio
TEOS	tetraetilortosilicato
TGA	análise termogravimétrica
TMA ⁺	íon tetrametilamônio
TPA ⁺	íon tetrapropilamônio
TPD	temperatura programada de dessorção
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$R\%_{\text{hidrochar}}$	rendimento da carbonização hidrotérmica (%)
$R\%_{\text{zeólita, residual}}$	rendimento da síntese de zeólita com base na quantidade de silício que restou na solução de síntese (%)
$R\%_{\text{zeólita, recuperado}}$	rendimento da síntese de zeólita com base na quantidade de silício recuperado na zeólita (%)
$m_{\text{resíduo}}$	massa de resíduo inicial (g)
$m_{\text{hidrochar}}$	massa de hidrochar ao final da carbonização (g)
$m_{\text{cadinho+material}}$	massa do cadinho com amostra para avaliação do teor de umidade após secagem (g)
m_{cadinho}	massa do cadinho usado para avaliação do teor de umidade antes da secagem (g)
$m_{\text{Si, adicionada}}$	massa de silício adicionada na síntese (g)
$m_{\text{Si, residual}}$	massa de silício que restou na solução de síntese (g)
$m_{\text{zeólita}}$	massa de silício recuperado na zeólita (g)
w_{Si}	fração mássica de silício na zeólita
$U\%$	teor de umidade (%) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{tot}	volume de poros total ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{micro}	volume microporoso ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{meso}	volume mesoporoso ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
S_{BET}	área superficial específica determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S_{ext}	área superficial externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
HF	fator hierárquico
$C\%_{\text{n-hexano}}$	conversão de n-hexano (%)
$C\%_{\text{metanol}}$	conversão de metanol (%)
$S\%$	seletividade (%)
n^{entrada}	número de mols injetados no reator (mols)
n^{saida}	número de mols coletados no reator (mols)
y	hidrocarboneto analisado

SUMÁRIO

1	Introdução	25
2	Objetivos.....	27
2.1	Objetivo geral	27
2.2	Objetivos específicos	27
3	Revisão bibliográfica	29
3.1	Zeólitas e suas principais características	30
3.1.1	Definições.....	30
3.1.2	Síntese e cristalização	33
3.1.3	Acidez.....	35
3.1.4	Síntese <i>template-free</i>	36
3.1.5	Mesoporosidade.....	38
3.2	Biomassa lignocelulósica e sua valorização através de carbonização hidrotérmica	41
3.2.1	Biomassas lignocelulósicas.....	42
3.2.2	Carbonização hidrotérmica	44
3.2.3	Resíduo de casca de acácia negra	48
3.2.4	Casca de arroz.....	55
3.3	Considerações finais.....	61
4	Metodologia.....	63
4.1	Síntese dos hidrochars	63
4.1.1	Materiais.....	64
4.1.2	Síntese	65
4.1.3	Caracterizações	66
4.1.3.1	Rendimento	67
4.1.3.2	Umidade	67
4.1.3.3	Análise elementar	67
4.1.3.4	Análise bromatológica	67
4.1.3.5	Fisissorção de nitrogênio.....	68
4.1.3.6	Termogravimetria.....	68
4.1.3.7	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	69
4.1.3.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	69
4.1.4	Análise estatística utilizada na preparação dos hidrochars	69
4.2	Síntese e testes catalíticos das zeólitas ZSM-5.....	70
4.2.1	Materiais.....	71
4.2.2	Síntese	71
4.2.3	Caracterização das zeólitas	73
4.2.3.1	Rendimento	74
4.2.3.2	Difração de raios X	74
4.2.3.3	Fisissorção de nitrogênio.....	74
4.2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X.....	75
4.2.3.5	Fluorescência de raios X	75
4.2.3.6	Temperatura programada de dessorção de NH ₃	76
4.2.3.7	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com piridina.....	76
4.2.4	Análise estatística das características das zeólitas sintetizadas	76
4.2.5	Testes catalíticos.....	77
4.2.5.1	Reação de craqueamento de n-hexano	77
4.2.5.2	Reação de transformação do metanol em hidrocarbonetos (MTH).....	78
5	Resultados e discussão	79

5.1	Biomassas <i>in natura</i>	79
5.2	Hidrochars	80
5.2.1	Rendimento e composição elementar.....	81
5.2.2	Grupos funcionais.....	86
5.2.3	Comportamento térmico.....	88
5.2.4	Propriedades texturais.....	90
5.2.5	Morfologia.....	93
5.2.6	Seleção dos hidrochars para uso como agente modificador na síntese de zeólitas.....	96
5.3	Zeólitas	96
5.3.1	Rendimento.....	97
5.3.2	Difração de raios X.....	97
5.3.3	Área superficial específica BET.....	98
5.3.4	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ das zeólitas sintetizadas.....	101
5.3.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	102
5.3.6	Acidez das zeólitas preparadas.....	103
5.3.7	Influência do hidrochar na síntese das zeólitas.....	105
5.4	Testes catalíticos	106
5.4.1	Craqueamento do n-hexano.....	106
5.4.2	Transformação de metanol em hidrocarbonetos.....	108
5.4.3	Influência do hidrochar na performance catalítica da zeólita.....	111
6	Conclusões	113
	PRODUÇÃO INTELECTUAL	115
	REFERÊNCIAS	117
	ANEXO I	133
	APÊNDICE I	135
	APÊNDICE II	137
	APÊNDICE III	139
	APÊNDICE IV	141

1 INTRODUÇÃO

O mundo se encontra em uma corrida contra o aquecimento global e fontes sustentáveis de matérias-primas são necessárias para vencer esta batalha (AHORSU, MEDINA, et al., 2018, OKOLIE, MUKHERJEE, et al., 2021, RAJESH BANU, PREETHI, et al., 2021, SEO, LEE, et al., 2022). A biomassa lignocelulósica é uma candidata de interesse considerando que é um recurso renovável e não-alimentício, como resíduos agrícola e florestal, que pode fornecer energia e produtos químicos valiosos (HUBER, IBORRA, et al., 2006, NANDA, AZARGOHAR, et al., 2015, ZHOU, XIA, et al., 2011). Portanto, esse material de baixo custo pode ainda ser usado como matéria-prima em biorefinarias, onde conversões termoquímicas e biológicas são empregadas para valorização da biomassa (OKOLIE, MUKHERJEE, et al., 2021, SEO, LEE, et al., 2022). Dessa forma, através de uma estratégia do berço-ao-berço (*cradle-to-cradle*), biomassas lignocelulósicas podem auxiliar na migração para uma sociedade baseada em economia circular (RAJESH BANU, PREETHI, et al., 2021).

Entre os processos termoquímicos de valorização de biomassa lignocelulósica, a carbonização hidrotérmica é considerada ambientalmente correta e de fácil operação (WIKBERG, GRÖNBERG, et al., 2015), uma vez que são utilizadas condições brandas de operação e apenas água como solvente. Nesse processo, é obtido um sólido carbonoso, chamado hidrochar, que consiste em um hidrocarboneto poliaromático com fragmentos fenólicos, furânicos e alifáticos (SHI, LIU, et al., 2019). Diferente de outros métodos de carbonização (como pirólise, gaseificação ou torrefação), o char obtido na carbonização hidrotérmica é capaz de reter em sua superfície grupos funcionais (como hidroxilas) visto que temperaturas altas não são atingidas no processo (CAO, SUN, et al., 2017).

Uma aplicação potencial dos hidrochars é seu uso como agente modificador de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam microporosidade como uma de suas características principais (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003). Contudo, a presença exclusiva de microporos pode ser desvantajosa para a performance da zeólita como catalisador devido às restrições à transferência de massa que podem levar à formação de produtos indesejados e bloqueio de poros

(FELICZAK-GUZYK, 2018). Por isso, existe grande interesse na síntese de zeólitas hierárquicas nas quais microporos e mesoporos estão interconectados. Uma das estratégias estudadas para a introdução de uma porosidade diferenciada em zeólitas é através do uso de agentes formadores de mesoporos.

Para a síntese de zeólitas, uma opção de baixo custo e ambientalmente positiva consiste em adicionar resíduos visando modificar as características do material formado (GOMES, LUTZWEILER, et al., 2017, OCAMPO, CUNHA, et al., 2010). Nessa mesma estratégia, também pode-se optar pela rota de síntese *template-free*, na qual não se usam agentes orgânicos direcionadores de estrutura. Essa metodologia, porém, requer maior controle de tempo e temperatura de cristalização e composição molar de síntese (MALDONADO, OLEKSIK, et al., 2013).

Com base no exposto, a proposta deste trabalho de doutorado consiste no estudo do uso de hidrochars derivados de resíduos lignocelulósicos provenientes de economias de importância na região Sul do Brasil (casca de arroz e resíduo de casca de acácia negra) como agentes modificadores de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas ZSM-5. Busca-se, assim, o desenvolvimento de uma zeólita ZSM-5 de baixo custo com características diferenciadas para aplicação em catálise.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Objetivo geral deste trabalho de doutorado é realizar a síntese de zeólita ZSM-5 sem uso de direcionadores orgânicos de estrutura (*template-free*) empregando hidrochars de casca de arroz e casca de acácia negra exausta diretamente na síntese. Dessa maneira, se visa a síntese de uma zeólita de baixo custo com características diferenciadas para aplicação em catálise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

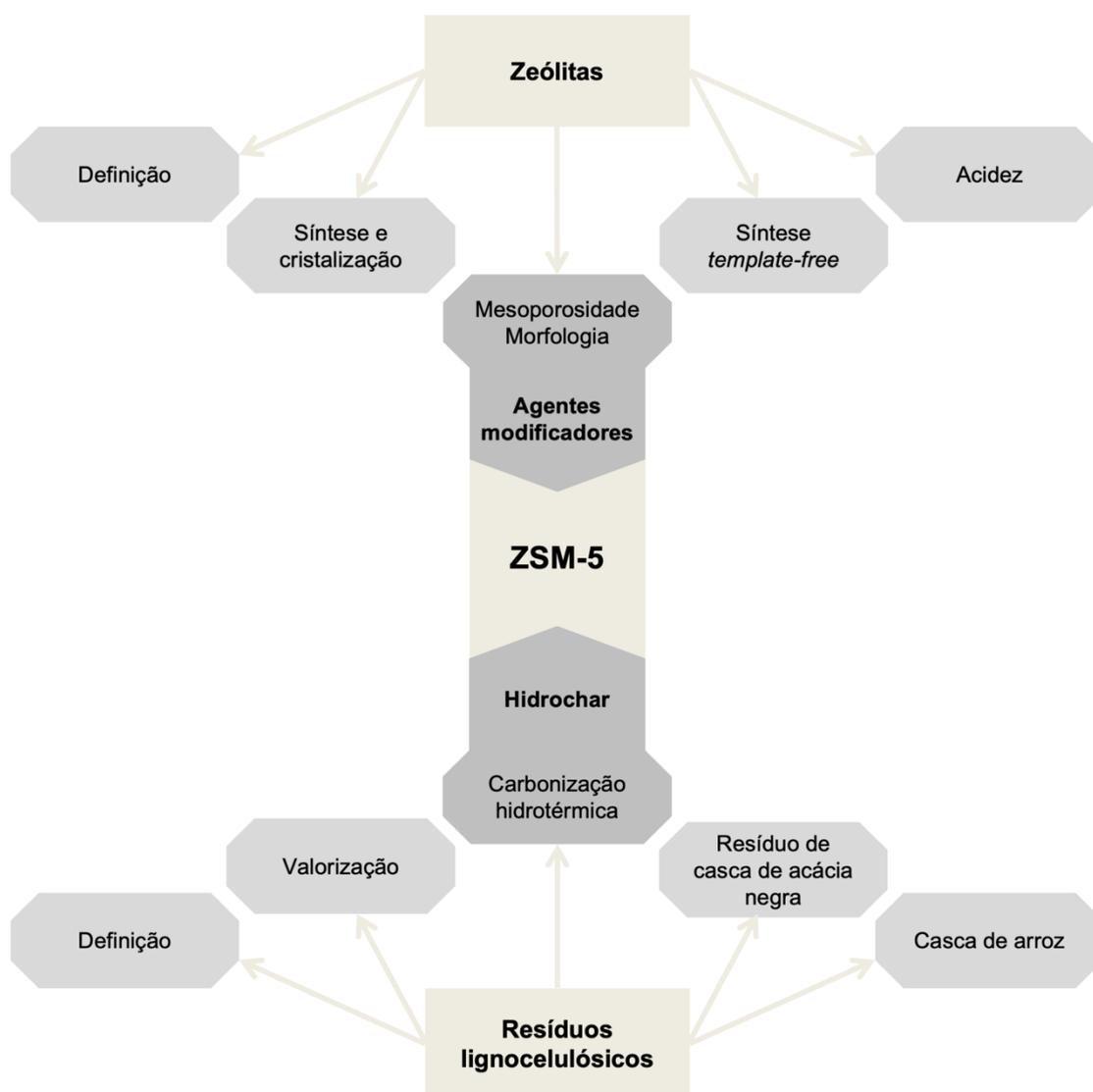
Os objetivos específicos deste trabalho de doutorado são:

1. realizar a síntese de hidrochars a partir de casca de arroz e casca de acácia negra exausta, analisando a influência da temperatura e tempo de carbonização;
2. caracterizar os hidrochars preparados em relação à composição elementar, características texturais, funcionais, térmicas e morfológicas;
3. determinar parâmetros de síntese dos hidrochars para sua utilização como agente modificador de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas;
4. realizar a síntese de zeólita ZSM-5 sem direcionador orgânico usando os hidrochars preparados previamente, analisando a influência da quantidade e a fonte de biomassa do hidrochar adicionado ao gel de síntese;
5. caracterizar as zeólitas ZSM-5 preparadas em relação à cristalinidade, características texturais e morfológicas, acidez e composição química;
6. avaliar a performance das zeólitas sintetizadas como catalisador nas reações de craqueamento do n-hexano e conversão do metanol em hidrocarbonetos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida conforme o esquema apresentado na Figura 3.1. Primeiramente, é apresentada a definição e as principais características das zeólitas, em especial a zeólita ZSM-5. Em um segundo momento, é abordada a valorização de resíduos lignocelulósicos, em particular a casca de arroz e o resíduo de casca de acácia negra exausta. Por fim, é feito o *link* entre os dois temas através do aproveitamento de resíduos lignocelulósicos como agentes modificadores de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas.

Figura 3.1 – Esquema simplificado sobre os principais tópicos abordados na revisão bibliográfica.

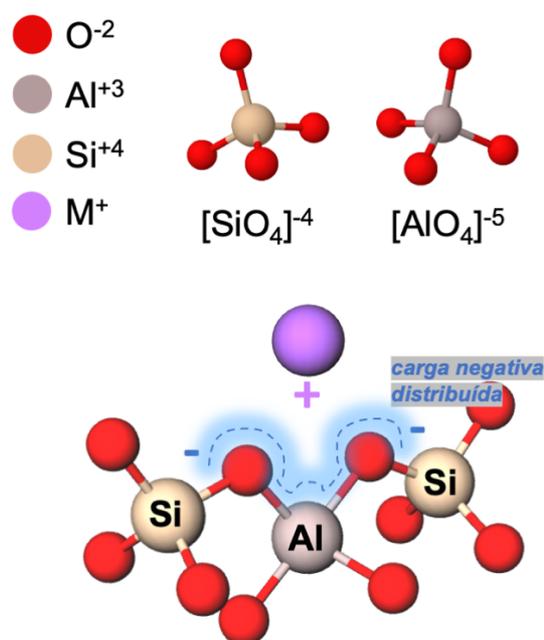


3.1 ZEÓLITAS E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

3.1.1 Definições

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos, naturais ou sintéticos, compostos por tetraedros TO_4 , onde T é, classicamente, um átomo de silício ou de alumínio. Os átomos T encontram-se no centro da estrutura do tetraedro e nos vértices estão os átomos de oxigênio. A presença de alumínio gera uma carga negativa na estrutura, fazendo necessária a presença de um cátion para balancear as cargas. Este é chamado de cátion de compensação ou cátion extraestrutural e pode ser orgânico e/ou inorgânico (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003). A configuração molecular dos tetraedros com o cátion de compensação é apresentada na Figura 3.2.

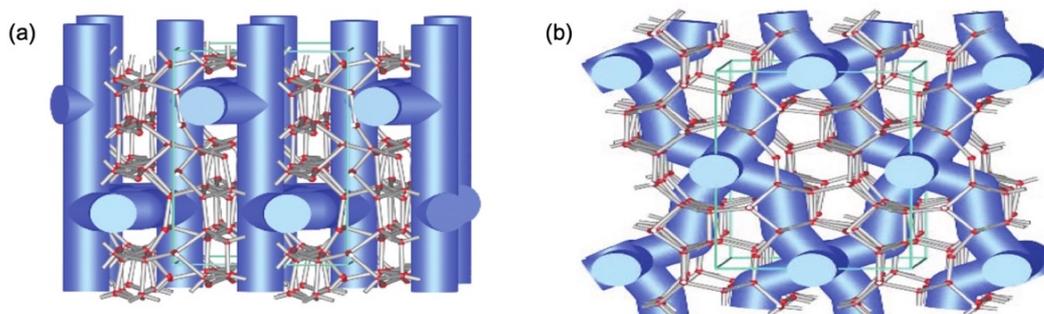
Figura 3.2 – Configuração molecular dos tetraedros de silício e alumínio compensados pelo cátion genérico M^+ para a formação de zeólitas.



Os tetraedros se unem para formar anéis chamados de unidades secundárias de construção. Um anel é comumente formado por 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 tetraedros. Os anéis, por sua vez, se conectam para formar celas ou correntes. A partir destas unidades formam-se estruturas tridimensionais que podem levar à criação de canais e/ou cavidades interconectadas no seu espaço intercrystalino, os quais formam os poros da zeólita (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003). As zeólitas do tipo MFI, por exemplo, contêm anéis formados por 10

tetraedros. Estas aberturas são elípticas e de dimensões 5,6 x 5,4 Å e 5,5 x 5,1 Å formando canais retos e sinusoidais, respectivamente (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003). Estes canais são interconectados, como representado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Ilustração dos canais retos (a) e sinusoidais (b) da zeólita do tipo MFI.



FONTE: Adaptado de Lounis e Belarbi (2018)

Observa-se, na Figura 3.3, que os canais das zeólitas tipo MFI têm os anéis (aberturas) formados por 10 tetraedros e, conseqüentemente, 10 átomos T. Por isso, estes poros são denominados poros 10-MR (do inglês, *membered-ring*) (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003). Conforme o número de átomos T que formam a abertura do poro, pode-se ter uma noção do tamanho deste poro (CAMBLOR, HONG, 2011, WRIGHT, LOZINSKA, 2011). Na Tabela 3.1 estão apresentadas as faixas de valores para o tamanho do poro conforme o número de átomos T que o formam. Verifica-se que zeólitas apresentam microporos, segundo a classificação da IUPAC¹.

Tabela 3.1 – Classificação das zeólitas quanto ao número de de átomos T na abertura do poro e seu respectivo tamanho.

Classificação das zeólitas quanto ao poro	Número de átomos T	Tamanho do poro (Å)
Poros pequenos	8	3 - 5
Poros médios	10	5 - 6
Poros grandes	12	6 - 9
Poros extragrandes	> 12	> 9

FONTE: Adaptado de Vinaches, Bernardo-Gusmão e Pergher (2017).

¹ Segundo a IUPAC, poros com diâmetro inferior a 2 nm são classificados como microporos, poros com diâmetro superior a 50 nm são classificados como macroporos e poros com diâmetro entre 2 e 50 nm são classificados como mesoporos (IUPAC, 2006).

Este arranjo com cavidades e canais torna a zeólita um material microporoso e com elevada área superficial específica interna. Nestes espaços vazios, estão localizados cátions de compensação e moléculas de água (provenientes da síntese) que possuem considerável liberdade de movimento (SMITH, 1963). Por conseguinte, os íons de compensação são permutáveis o que confere capacidade de troca iônica às zeólitas. As moléculas de água, por sua vez, podem ser removidas por tratamento térmico, liberando espaço na zeólita, sem que haja qualquer deformação estrutural (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003).

Além disso, os poros possuem dimensões da ordem do espaço intercrystalino entre as zeólitas, o qual é de tamanho molecular, e são uniformes, devido à cristalinidade do material. Consequentemente, somente espécies com dimensões próximas a este espaço permeiam através da zeólita. Por este motivo, as zeólitas também podem atuar como peneiras moleculares separando moléculas de tamanhos muito semelhantes (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003), como gases. Estas características representam vantagens das zeólitas e possibilitam seu uso em diversas aplicações.

Existem 256 tipos de estruturas de zeólitas identificadas até hoje de acordo com a Associação Internacional de Zeólitas (IZA, do inglês *International Zeolite Association*) (STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2024), a qual elabora um código de 3 letras para identificação de cada uma delas. Uma estrutura zeolítica pode dar origem a mais de uma zeólita. Neste caso, elas apresentam a mesma estrutura cristalográfica; se diferenciam, porém, na composição, no íon de compensação, na simetria e nas propriedades (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003). Por exemplo, a estrutura MFI é encontrada nas zeólitas ZSM-5 e Silicalita-1: a primeira é composta por Si e Al, enquanto a segunda, somente por Si (BAERLOCHER, MCCUSKER, et al., 2007).

Além da classificação quanto ao tamanho de poro, as zeólitas podem ser classificadas pela razão entre o número de átomos/mols de silício e de alumínio em sua estrutura, chamada de razão molar Si/Al. Na Tabela 3.2, esta classificação é apresentada. A razão molar Si/Al na composição da zeólita pode variar de 1 a infinito (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003).

Tabela 3.2 – Classificação das zeólitas quanto à razão Si/Al e exemplos de zeólitas dessas classes segundo Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

Classificação das zeólitas quanto à razão Si/Al	Razão molar Si/Al	Exemplos
Baixa	≤ 2	Analcima, NaX, Sodalita
Intermediária	$2 < \text{Si/Al} \leq 5$	Chabazita, Mordenita, NaY
Alta	> 5	Beta, MCM-22, ZSM-5

A razão Si/Al determina, juntamente com outros fatores, a estrutura zeolítica que cristaliza. De maneira geral, zeólitas com baixa razão Si/Al são polares e hidrofílicas e possuem alta capacidade de troca catiônica. Por outro lado, zeólitas com alta razão Si/Al são menos polares, são hidrofóbicas, possuem menor quantidade de cátions e, conseqüentemente, baixa capacidade de troca catiônica. Além disso, zeólitas com maior concentração de alumínio (baixa razão Si/Al) apresentam menor estabilidade térmica, química e hidrotérmica em comparação a zeólitas com menor concentração de alumínio (alta razão Si/Al) (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003, CAMBLOR, HONG, 2011).

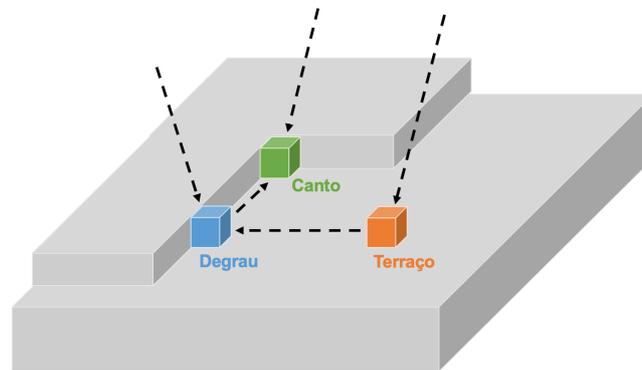
3.1.2 Síntese e cristalização

A primeira síntese de zeólita foi realizada em 1948 por Barrer. Desde então, novas zeólitas vêm sendo “descobertas” e o processo de cristalização tem sido melhor entendido. A rota mais utilizada para a síntese de zeólitas é o tratamento hidrotérmico, o qual é realizado em reator fechado e em meio aquoso. São utilizadas temperaturas entre 100 e 200 °C (FLANIGEN, BROACH, et al., 2010), correspondendo à região subcrítica da água. Neste processo, o vapor d’água saturado gera uma pressão autógena no reator, que pode atingir até 20 bar.

O mecanismo clássico de crescimento do cristal baseia-se na adição de monômeros (átomos, íons ou moléculas) à superfície do cristal. O monômero pode se posicionar em nós (cantos), degraus ou terraços, onde são feitas três, duas ou uma ligação, respectivamente, como representado na Figura 3.4. Isso pode ocorrer de maneira direta ou através da difusão do cristal na superfície. A força motriz do crescimento do cristal é o potencial químico, representado pelo grau de supersaturação de monômeros na interface do cristal. Dessa forma, a

superfície de maior área é a de crescimento mais lento. Esse tipo de mecanismo geralmente envolve a formação de camadas bidimensionais.

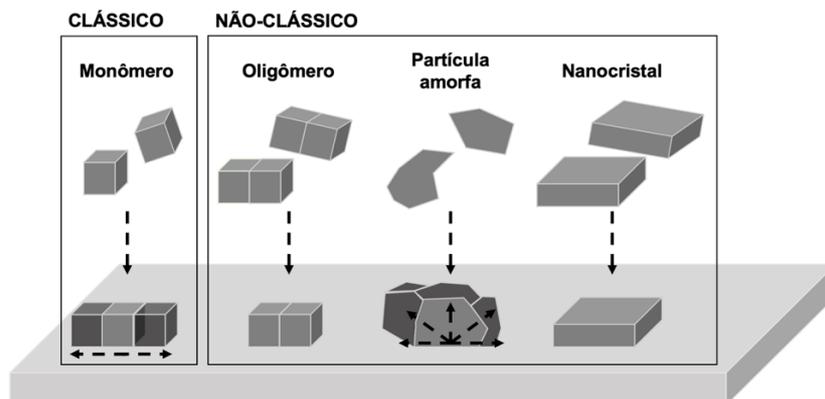
Figura 3.4 – Modelo clássico de crescimento de cristal através da adição de monômeros nas posições canto, degrau e terraço.



No mecanismo não-clássico de cristalização, não são monômeros que se adicionam à superfície dos cristais, mas sim precursores (OLAFSON, LI, et al., 2016). Estes podem ser oligômeros, partículas ou agregados formados pela junção de monômeros e podem ser amorfos, cristalinos ou indefinidos, sólidos, líquidos ou gel (JEHANNIN, RAO, et al., 2019, OLAFSON, LI, et al., 2016). Dessa forma, a estrutura do precursor não está restrita àquela da célula unitária do cristal (JEHANNIN, RAO, et al., 2019). Além disso, após depositados os precursores, podem ocorrer rearranjos e crescimento em duas ou três dimensões (OLAFSON, LI, et al., 2016). Na

Figura 3.5 está representado de maneira simplificada os caminhos clássico e não clássico para o crescimento de cristais.

Figura 3.5 – Caminhos clássico e não-clássico para cristalização.



Zeólitas aparentemente cristalizam por meio de ambos os mecanismos, clássico e não-clássico. Lupulescu e Rimer (2014) mostraram através de imagens *in-situ* da formação da zeólita Silicalita-1 os caminhos de crescimento do cristal. Os autores observaram que ocorre a adição de moléculas de sílica ao cristal em crescimento, seguindo o mecanismo clássico. Porém, foi visto que também há a deposição de nanopartículas, sugerindo a ocorrência de mecanismo não-clássico. Nesse mesmo estudo, foi observado que em temperaturas baixas (80 °C), o crescimento da Silicalita-1 ocorre tridimensionalmente; enquanto em temperaturas altas (160°C), o crescimento observado foi bidimensional.

Previamente, Kumar et al. (2008) e Davis et al. (2006) já haviam estudado a natureza dos precursoras que se depositam durante o crescimento da Silicalita-1. Foi proposto que as nanopartículas evoluem através de nanopartículas intermediárias para formar núcleos e agregados (DAVIS, Tracy M., DREWS, et al., 2006). Dessa maneira, pode-se explicar o longo período de indução e a presença de cristais grandes mesmo nos primeiros momentos de cristalização (DAVIS, DREWS, et al., 2006). Também, foi observado que os agregados que se formam por meio de nanopartículas precursoras são predominantemente amorfos (KUMAR, WANG, et al., 2008).

3.1.3 Acidez

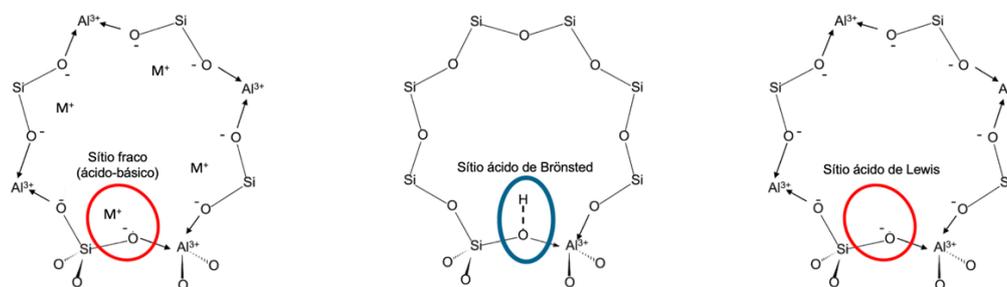
Uma das características mais desejadas em zeólitas é a acidez devido à histórica aplicação na área de refino de petróleo. Zeólitas vêm sendo usadas como catalisadores ácidos industriais com sucesso há muito tempo, havendo revolucionado o craqueamento de petróleo. A acidez das zeólitas provém do desbalanço de cargas causado pelo alumínio, o qual é compensado por um cátion. Conforme indicado na Figura 3.6, quando esse cátion é um metal M^+ (como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ou NH_4^+), tem-se um sítio ácido-básico (O^- básico, Na^+ e Al^{+3} ácido) (BUSCA, 2017); quando é um próton, tem-se um sítio ácido de Brönsted² (BORONAT, CORMA, 2015, BUSCA, 2017); quando a carga não está compensada, um sítio ácido de Lewis³ (DEROUANE, VÉDRINE, et al., 2013). O alumínio não compensado, e, portanto, o sítio ácido de Lewis. Também podem

² Ácidos de Brönsted são doadores de prótons (MULLER, 1994).

³ Ácidos de Lewis são receptores de elétrons (MULLER, 1994).

ser encontrado em alumínio não ligados à estrutura zeolítica (EFAl, do inglês *extra-framework aluminum*) ou na superfície do cristal (quando há quebra na estrutura) (BUSCA, 2017, PHUNG, BUSCA, 2015).

Figura 3.6 – Formas de sítios ácidos presentes nas zeólitas.



FONTE: Adaptado de Busca (2017)

A concentração de sítios ácidos diminui com o aumento da razão Si/Al, uma vez que estes sítios situam-se nos átomos de alumínio. Entretanto, a força do ácido e a atividade do próton possuem um máximo (AUERBACH, CARRADO, et al., 2003, CAMBLOR, HONG, 2011). Isso é justificado pelo grau de isolamento do próton: se houver muitos átomos de alumínio e, portanto, muitos prótons, estes estarão muito próximos e haverá interferência na força destes (DEROUANE, VÉDRINE, et al., 2013), resultando em uma acidez fraca.

Além disso, também existe uma interação ou sinergia entre os sítios de Brønsted e Lewis (LI, ZHENG, et al., 2007, MEZARI, MAGUSIN, et al., 2021). Pressupõe-se que ocorre a coordenação de sítios ácidos de Lewis de EFAL com sítios ácidos de Brønsted na estrutura zeolítica. Dessa forma, quando ocorre a desprotonação da zeólita durante uma reação, o EFAL catiônico faz o papel de estabilizador da estrutura zeolítica, resultando no aumento da força do sítio ácido de Brønsted.

3.1.4 Síntese *template-free*

A síntese de zeólitas, especialmente a zeólita ZSM-5, é usualmente feita com o auxílio de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDAs, do inglês *organic structure directing agents*). Os OSDAs atuam na síntese como cátions de compensação na estrutura zeolítica (VIEIRA, RODRIGUES, et al., 2014) e são capazes de modelar a formação de uma estrutura zeolítica

específica (FLANIGEN, BENNETT, et al., 1978). Pode-se usá-los sozinhos ou acompanhados de cátions inorgânicos. Sais de tetraalquilamônio, como aqueles contendo os íons tetrametilamônio (TMA^+), tetraetilamônio (TEA^+), tetrapropilamônio (TPA^+), tetrabutilamônio (TBA^+), são frequentemente empregados como OSDAs (DAVIS, LOBO, 1992). A molécula de OSDA é retirada da estrutura zeolítica através de uma decomposição térmica na qual são liberados hidrocarbonetos e gás amônia (PARKER, BIBBY, et al., 1984).

Foi observado que os OSDAs são encapsulados através de ligações de Van der Waals por tetraedros de silício e alumínio (FLANIGEN, BENNETT, et al., 1978). Por consequência, a estrutura zeolítica formada depende somente da geometria do OSDA. Sendo assim, OSDAs de diferentes características físicas ou químicas, mas de geometria similares, podem gerar o mesmo tipo de zeólita (GIES, MARKER, 1992). Da mesma forma, dependendo da composição química da mistura reacional, tempo e temperatura de síntese, um mesmo OSDA pode gerar diferentes tipos de zeólita (VIEIRA, RODRIGUES, et al., 2014).

A presença de OSDAs na solução de síntese também possibilita a formação de zeólitas com maior razão Si/Al. Como o OSDA é maior que os cátions alcalinos usados comumente como cátions de compensação, menos carga é necessária na estrutura do aluminossilicato (ou seja, menos átomos de alumínio) para balancear a carga positiva do OSDA. Além disso, o cátion do OSDA é mais hidrofóbico que o cátion alcalino e, portanto, maior deverá ser a razão Si/Al necessária para acomodá-lo na estrutura zeolítica (DAVIS, 2014).

Entretanto, os OSDAs possuem alto custo (MENG, XIAO, 2014, VIEIRA, RODRIGUES, et al., 2014), são geralmente tóxicos (MENG, XIAO, 2014, VIEIRA, RODRIGUES, et al., 2014) e, na etapa de calcinação, geram gases nocivos e poluentes (como NO_x e CO_2) (MENG, XIAO, 2014, PARKER, BIBBY, et al., 1984). Portanto, existe interesse econômico e ambiental na síntese de zeólitas sem uso de direcionadores orgânicos, conhecida como síntese *template-free*.

Por outro lado, contornar o polimorfismo (co-cristalização de diferentes tipos de zeólitas) e obter seletividade é um grande desafio na síntese de zeólitas sem uso de OSDAs (MALDONADO, OLEKSIK, et al., 2013). Isso porque zeólitas são termodinamicamente metaestáveis e, então, fases iniciais são dissolvidas e servem de nutriente para fases mais estáveis de maneira sucessiva

até que seja atingida a forma mais estável. Dessa maneira, mais de um tipo de zeólita pode estar presente no produto final. Esta sequência somente pode ser quebrada com o uso de OSDAs ou devido a barreiras cinéticas (isto é, controle do tempo de síntese) na formação da zeólita (DAVIS, LOBO, 1992).

Por exemplo, a síntese de zeólitas do tipo MFI é facilmente realizada utilizando o íon tetrapropilamônio (TPA^+). Isso porque a presença desse OSDA expande o intervalo de composições da solução de síntese que leva à formação de zeólita tipo MFI. Porém, quando somente os quatro componentes SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e H_2O são usados, a cristalização de zeólitas tipo MFI ocorre somente em um estreito intervalo de composições destes componentes (GAVALAS, 2006).

3.1.5 Mesoporosidade

Ao mesmo tempo que a microporosidade das zeólitas é uma característica benéfica, uma vez que é responsável pela alta área superficial e pela seletividade de forma, ela também pode ser desvantajosa para sua performance como catalisador. Um dos problemas ocasionado pela microporosidade são as restrições à transferência de massa para moléculas com tamanho similar ao tamanho de poro da zeólita. Dessa forma, a reação é limitada pela difusão destas espécies o que pode levar a produtos indesejados e ao bloqueio de poros (FELICZAK-GUZZIK, 2018). A formação de coque (sólido carbonoso) é uma das principais causas da desativação do catalisador e diminuição, portanto, de sua vida útil em diversas reações, entre elas a conversão de metanol em hidrocarbonetos (MTH, do inglês *metanol to hydrocarbons*) (KEIL, 1999, STÖCKER, 1999). Por estes motivos, existe grande interesse na síntese de zeólitas hierárquicas nas quais microporos e mesoporos estão presentes e interconectados.

Existem duas abordagens para a criação de mesoporos em zeólita: *top-down* e *bottom-up*. A primeira proposta consiste em modificações pós-síntese, enquanto a segunda usa agentes formadores de mesoporos na própria síntese da zeólita (FELICZAK-GUZZIK, 2018). Na

Figura 3.7 é apresentado um resumo de cada método utilizado nestas duas abordagens.

Figura 3.7 – Resumo sobre os métodos de obtenção de zeólitas hierárquicas através das abordagens *top-down* e *bottom-up*.



Apesar de os métodos de desilicação e desaluminação serem mais estabelecidos, estes possuem como desvantagem a geração de resíduos básicos e ácidos, respectivamente. Além disso, a abordagem *top-down* envolve a destruição da estrutura zeolítica. Por isso, nestes métodos ocorre perda de cristalinidade na zeólita e, por consequência, diminuição de volume microporoso.

A estratégia *bottom-up* pode ser realizada sem uso de agentes formadores de mesoporos (*template-free*) ou através de templates, rígidos (*hard template*) ou flexíveis (*soft template*). O primeiro método, apesar do menor custo e menor impacto ambiental, é de difícil controle. A utilização de *hard templates* e *soft templates* envolve o uso de materiais sólidos carbonáceos (esferas de carbono, nanotubos de carbono, entre outros) e polímeros ou surfactantes (brometo de cetrimônio (CTAB), organosilanos, entre outros), os quais elevam o custo do processo (PÉREZ-RAMÍREZ, CHRISTENSEN, et al., 2008).

Por este motivo, ultimamente, materiais alternativos de baixo custo e renováveis têm sido propostos como agentes formadores de mesoporosidade (do tipo *hard templates*) como sacarose (WANG, LI, et al., 2011), celulose (YU, LI, et al., 2020), glicose (YANG, LU, et al., 2011), resíduos de biomassa (GOMES, LUTZWEILER, et al., 2017, OCAMPO, CUNHA, et al., 2010) e quitina (DRUMM, DE OLIVEIRA, et al., 2018). Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados das propriedades texturais dos trabalhos acima citados, assim como a quantidade de agente formador de mesoporos utilizada na síntese.

Além disso, alguns dos trabalhos citados citam a interferência desses materiais em outras características das zeólitas. Foi reportado a formação de morfologias completamente diferentes do clássico formato caixão com a adição de lignina, vanilina ou ácido coumárico na síntese de zeólita ZSM-5 com alto teor de sílica (GOMES, LUTZWEILER, et al., 2017). Por sua vez, a adição de resíduo de cana-de-açúcar não só modificou a morfologia, como também permitiu a formação de uma zeólita ZSM-5 com baixíssima quantidade de alumínio (razão Si/Al 8), que demonstraram alta atividade catalítica nas reações de craqueamento de n-hexano e transformação de metanol em hidrocarbonetos.

Tabela 3.3 – Trabalhos encontrados na literatura que utilizam materiais de baixo custo para geração de mesoporos em zeólitas, parâmetros utilizados (agente formador de mesoporo, quantidade de agente, zeólita sintetizada) e principais resultados (área superficial específica BET, volume total de poros, volume microporoso e volume mesoporoso).

Agente	Quantidade	Zeólita	S _{BET} ^a	V _{tot} ^b	V _{micro} ^b	V _{meso} ^b	Referência
Celulose microcristalina	-	ZSM-5	412,9* 371,6	0,378* 0,447	0,067* 0,054	0,311* 0,393	Yu et al. (2020)
Quitina (proveniente de resíduo de camarão)	2,3 % (em relação ao total do gel), C/SiO ₂ = 0,6 (molar)	ZSM-5	287	0,180	-	0,047	Drumm et al. (2018)
Resíduo de bagaço de cana-de-açúcar	Resíduo/SiO ₂ = 0,6 % (molar)	LTA GIS BEA MFI	-	-	-	-	Gomes et al. (2017)
Glicose			242*	0,233*		0,142*	
Sacarose			219	0,213		0,130	
Amido solúvel	10 % (em relação a AIPO- <i>n</i>)	AIPO- <i>n</i>	230	0,213	-	0,121	Yang et al. (2011)
Celulose			234	0,182		0,084	
Carbono negro			194	0,156		0,084	
			116	0,130		0,093	
Sacarose	Sacarose/SiO ₂ = 0,6 (molar)	TS-1	295 387 361	0,30 0,35 0,37	0,08 0,10 0,10	0,22 0,25 0,27	Wang et al. (2011)
Resíduo de bagaço de cana-de-açúcar	Resíduo/gel = 6 mg mL ⁻¹	ZSM-5	320	-	-	-	Ocampo et al. (2010)

* zeólita microporosa

^a unidade de medida em m² g⁻¹

^b unidade de medida em cm³ g⁻¹

3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA E SUA VALORIZAÇÃO ATRAVÉS DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram escolhidas para estudo a casca de arroz e a casca de acácia negra exausta para a síntese dos hidrochars e posterior aplicação como agentes modificadores de características texturais e morfológicas e acidez em zeólita ZSM-5. Estes dois materiais são de grande disponibilidade e provenientes de economias de importância para o Estado do Rio Grande do Sul. Ambos os materiais são biomassas lignocelulósicas.

Nessa seção, serão discutidas as biomassas lignocelulósicas e seus processos de valorização. Será dada especial atenção para a carbonização hidrotérmica. Por fim, serão abordados aspectos relevantes dos resíduos da casca de arroz e a casca de acácia negra exausta.

3.2.1 Biomassas lignocelulósicas

Biomassas lignocelulósicas são materiais de plantas não-comestíveis e, portanto, uma fonte renovável e que não aumenta a emissão líquida de CO₂ para a atmosfera (NANDA, MOHAMMAD, et al., 2014, OKOLIE, NANDA, et al., 2021). Elas incluem resíduos de colheita (como a casca de arroz) e resíduos florestais (como casca de árvores). As biomassas lignocelulósicas contêm entre 35 – 55 % de celulose, 20 – 40 % de hemicelulose e 10 – 25% de lignina (OKOLIE, NANDA, et al., 2021). Celulose e hemicelulose são macromoléculas de açúcar. A celulose é um homopolímero linear e cristalino, enquanto hemicelulose é um heteropolímero amorfo. Por sua vez, a lignina é um polímero aromático amorfo e hidrofóbico.

As biomassas lignocelulósicas são de grande interesse, pois podem substituir materiais fósseis e não renováveis para a obtenção de produtos químicos de interesse (NANDA, RANA, et al., 2018) como etanol, furanos, BTX (benzeno, tolueno, xileno), entre outros. As rotas de valorização da biomassa lignocelulósica podem ser termoquímicas ou bioquímicas. Pirólise, gaseificação, torrefação e carbonização hidrotérmica são alguns dos processos termoquímicos; enquanto os processos bioquímicos incluem digestão anaeróbica, fermentação e hidrólise enzimática (OKOLIE, NANDA, et al., 2021).

Na Tabela 3.4 é apresentado um resumo dos métodos termoquímicos e suas principais características. A torrefação e a pirólise são realizadas em atmosfera ausente de oxigênio (CIOLKOSZ, WALLACE, 2011, PISUPATI, TCHAPDA, 2015). A torrefação pode ser considerada uma forma mais branda de pirólise, na qual as temperaturas são mais baixas e os tempos de residência mais longos (FOKAIDES, 2017). A pirólise pode ainda ser dividida em lenta, rápida e flash. As condições operacionais de cada tipo de pirólise influenciam na distribuição de produtos (bio-óleo, biochar e gás) (BRIDGWATER, 2012). Já a gaseificação ocorre na presença de oxigênio ou vapor d'água e tem como principal objetivo a produção de gás de síntese, o qual pode ser subsequentemente aprimorado em produtos químicos de interesse (ROWLANDS, MASTERS, et al., 2008), como hidrogênio, metanol, etanol, gasolina, entre outros.

Tabela 3.4 – Métodos termoquímicos de conversão de biomassa e suas principais características (atmosfera, temperatura e tempo de operação e principal objetivo).

Método termoquímico	Atmosfera	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Objetivo
Torrefação	Ausente ou limitada em O ₂ ^a	200 – 300 ^b	10 – 60 min ^c	Produção de sólido denso em energia ^c
Pirólise	Ausente de O ₂ ^b	Lenta: 300 – 700 ^d Rápida: 600 – 1000 ^d Flash: 800 – 1000 ^d	Lenta: 10 – 100 min ^d Rápida: 0,5 – 5 s ^d Flash: < 1 s ^d	Produção de bio-óleo, biochar e gás de síntese ^b
Gaseificação	O ₂ , ar, vapor d'água ^e	600 – 1000 ^f	3 – 4 s ^f	Produção de gás de síntese e energia ^f
Carbonização hidrotérmica	Autógena (saturada em vapor d'água)	150 – 350	minutos - horas	Produção de sólido denso em energia

^a Ciolkosz e Wallace (2011)

^b Pisupati e Tchapda (2015)

^c Bridgwater (2012)

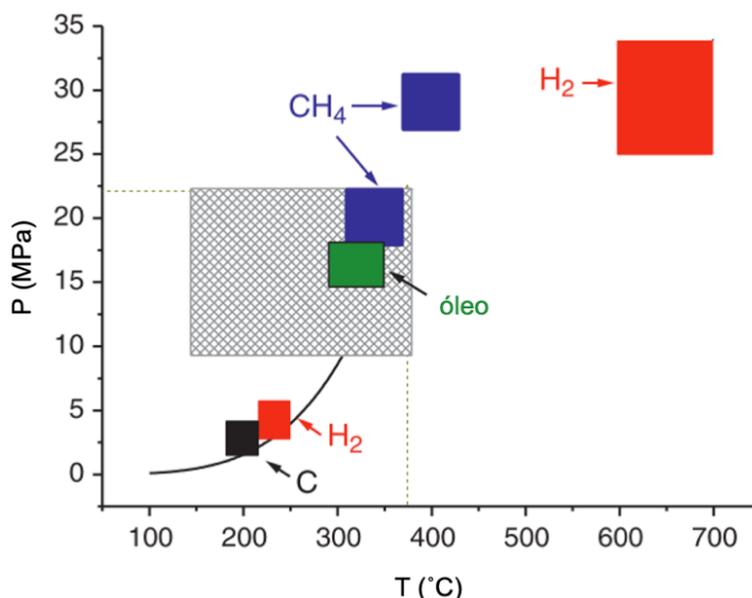
^d Maschio, Koufopoulos e Lucchesi (1992)

^e Rowlands, Masters e Maschmeyer (2008)

^f Haq et al. (2021)

Por fim, a carbonização hidrotérmica (HTC, do inglês *hydrothermal carbonization*) ocorre em pressão autógena, gerada pela saturação da água e tem como finalidade a geração de um sólido denso em energia, ou seja, um combustível sólido. Para isso, utilizam-se temperaturas de reação entre 150 e 350 °C para evitar a liquefação ou gaseificação da biomassa (KRUSE, FUNKE, et al., 2013). Na Figura 3.8 são apresentados os principais produtos da conversão hidrotérmica em uma curva de pressão de vapor d'água.

Figura 3.8 – Diagrama pressão (MPa) versus temperatura (°C) com a curva de vapor d'água indicando os principais produtos da conversão hidrotérmica.



FONTE: Adaptado de Kruse, Funke e Titirici (2013).

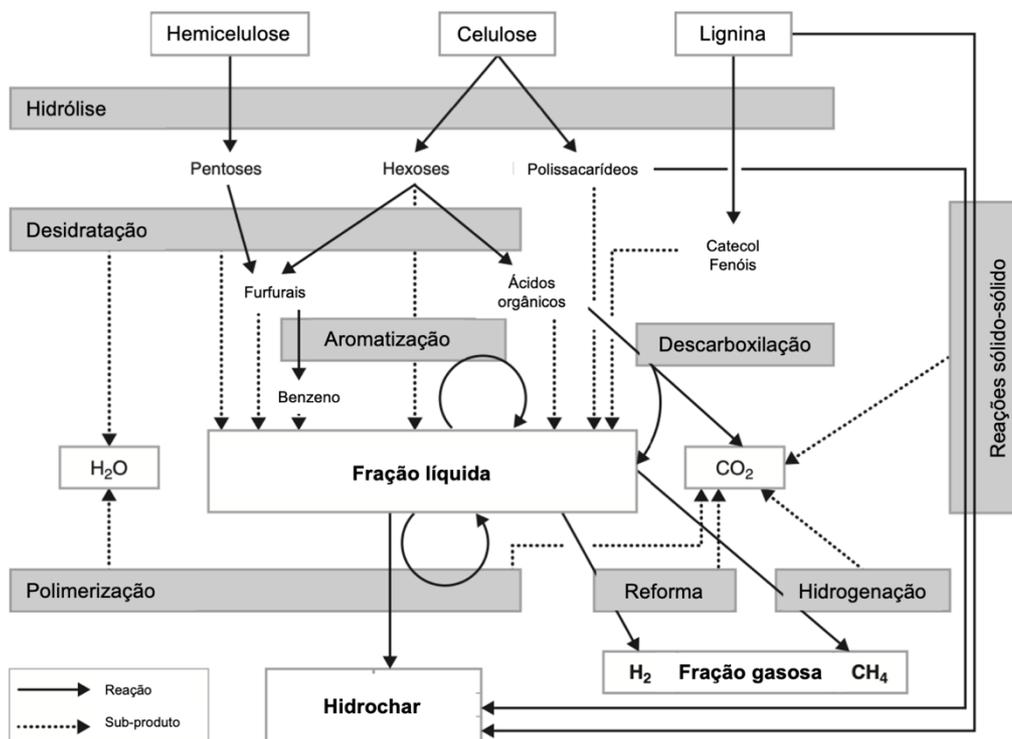
Na próxima seção, será dada atenção especial para o processo de carbonização hidrotérmica, visto que é de interesse neste trabalho de doutorado.

3.2.2 Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica consiste em um tratamento termoquímico no qual uma mistura de biomassa e água é aquecida durante algumas horas em temperaturas entre 150 e 350 °C (GAI, GUO, et al., 2016, HE, LIN, et al., 2020, KRUSE, FUNKE, et al., 2013, PUCCINI, CECCARINI, et al., 2018, SHEN, SU, et al., 2016). Este processo é realizado em reatores de autoclave e, usualmente, com pressão autógena (entre 20 e 30 bar), isto é, a pressão de saturação da água na temperatura de operação (WIKBERG, GRÖNBERG, et al., 2015, ZHANG, ZHU, et al., 2019). Este método de carbonização, que “imita” o processo natural de formação de carvão, aprimora a biomassa através de reações paralelas e em série, formando uma fase sólida em maior quantidade, chamada hidrochar, além de fases líquida (bio-óleo) e gasosa. Devido às condições brandas de processo, este método de carbonização é considerado ambientalmente correto e de fácil operação (WIKBERG, GRÖNBERG, et al., 2015).

Biomassas lignocelulósicas, principalmente provenientes de resíduos, vêm sendo estudadas como matéria-prima no processo de HTC. Tais materiais são compostos por celulose, hemicelulose e lignina e passam por um complexo mecanismo reacional durante o processo HTC. Ocorrem em paralelo e em série reações de hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e policondensação conforme proposto na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Representação esquemática das reações que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica de biomassa lignocelulósica.



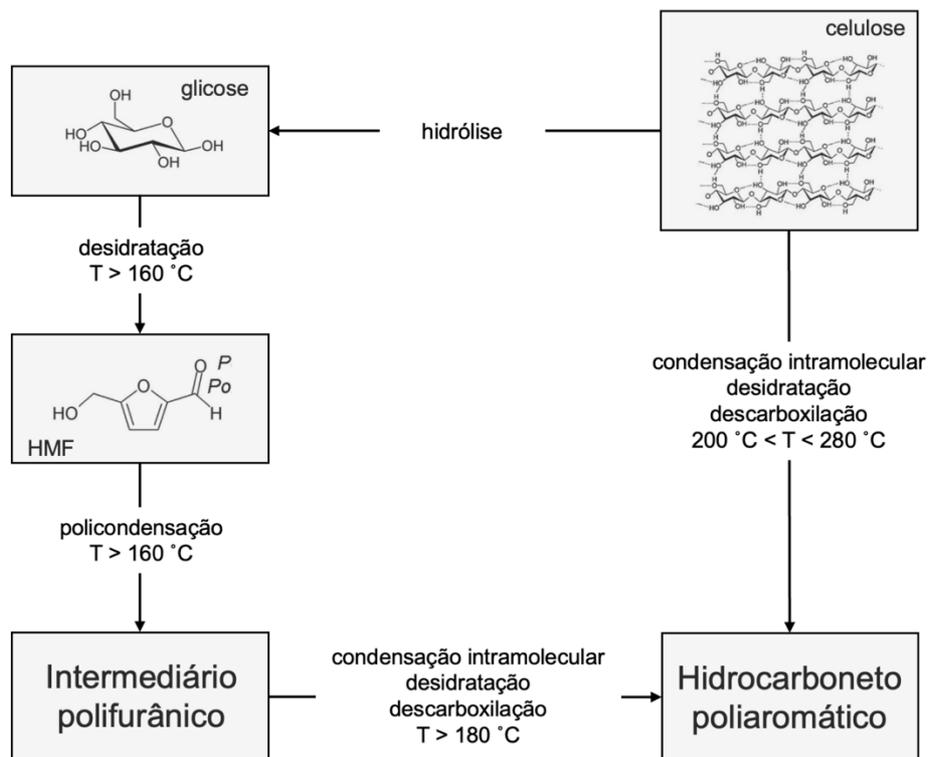
FONTE: Adaptado de Kruse, Funke e Titirici (2013)

O líquido ou bio-óleo produzido é rico em produtos químicos de interesse, como 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico, compostos fenólicos, entre outros. A fase gasosa é composta majoritariamente por gás carbônico e, em menor quantidade, monóxido de carbono, metano e hidrogênio. Já a fase sólida, hidrochar, é rica em carbono.

A formação do hidrochar a partir de biomassa lignocelulósica ocorre por duas vias: pelo rearranjo da celulose e pela policondensação HMF. O primeiro tipo de conversão é similar ao que ocorre durante a pirólise. Nesse processo, ocorrem condensação intramolecular, desidratação e descarboxilação da celulose, levando à formação de hidrocarbonetos poliaromáticos. Já no segundo

caminho proposto, o HMF (formado pela desidratação da glicose) sofre policondensação formando estruturas polifurânicas intermediárias. Caso a temperatura seja superior a 180 °C, este intermediário sofre ainda condensação intramolecular, desidratação e descarboxilação formando hidrocarbonetos poliaromáticos. Na Figura 3.10, estão exemplificadas as duas rotas propostas para a formação do hidrochar.

Figura 3.10 – Rotas de formação do hidrochar: rearranjo da celulose e policondensação de 5-hidroximetilfurfural (HMF).



FONTE: Adaptado de Cheng e Li (2018)

Diferentemente de outras carbonizações (como pirólise, gaseificação ou torrefação), o método HTC retém uma grande quantidade de grupos funcionais na superfície do material final (CAO, SUN, et al., 2017). Portanto, o hidrochar é um material carbonoso funcionalizado, ou seja, é rico em carbono e possui ainda grupos funcionais, principalmente oxigenados (como C-O, C=O, COO-), em sua superfície. A presença de funcionalidade na superfície pode trazer vantagens à interação do material carbonoso com outras substâncias, como, por exemplo, no processo de adsorção.

São várias as aplicações estudadas para o hidrochar devido às suas características. A descoberta do processo HTC inclusive trouxe sua primeira aplicação: como combustível sólido. O inventor do processo mostrou a possibilidade de transformar celulose em “carvão” através da aplicação de altas pressões. Isso decorre da diminuição do teor de oxigênio e aumento do teor de carbono do material durante o processo, levando ao aumento do poder calorífico.

Outra aplicação de destaque dos hidrochars na área energética é sua capacidade de armazenar energia como supercapacitor. Para isso, o hidrochar deve ser ativado e, então, a sua superfície funciona como um eletrodo. Com a adição de um eletrólito líquido, tem-se o que se chama de capacitor de dupla camada elétrica. Alguns estudos mostram que é possível a transformação com sucesso de casca de arroz e quitosana em supercapacitores (DING, WANG, et al., 2012, DING, ZOU, et al., 2013, HUANG, LIANG, et al., 2017, TONG, CHEN, et al., 2019, ZHANG, SU, et al., 2018, ZHU, SHEN, et al., 2017)

Também tem sido estudado o uso de hidrochar como adsorvente. Devido à grande quantidade de grupos funcionais oxigenados em sua superfície, os hidrochars apresentam boa capacidade de adsorção mesmo quando a área superficial é baixa (JIAN, ZHUANG, et al., 2018). Um estudo mostrou também a capacidade de remoção de biocidas, antibióticos, farmacêuticos e aditivos plásticos por hidrochars sintetizados a partir de uma mistura de resíduos (casca de arroz, esterco e resíduos de oliveiricultura e tomaticultura). Os autores atribuíram o sucesso na adsorção principalmente devido à funcionalidade superficial deste material (WEIDEMANN, NIINIPUU, et al., 2018).

Na área da catálise, o hidrochar se destaca por ser um material carbonoso de baixo custo e com características texturais desejadas, como alta área superficial. O hidrochar pode ser usado como suporte carbonoso, por exemplo. O metal, sítio ativo da catálise, é inserido na estrutura durante a síntese do hidrochar e estudos mostraram que o metal teve uma boa dispersão no suporte (DAI, ZENG, et al., 2020, GE, GE, et al., 2020).

A temperatura do processo de HTC influencia na taxa das reações que ocorrem na carbonização e também determina a hidrólise dos compostos lignocelulósicos: hemicelulose a 180 °C, lignina a 200 °C e celulose a 220 °C. Além disso, a temperatura atua na viscosidade da água (solvente na HTC), influenciando a capacidade de penetração da água em meio poroso (FUNKE,

ZIEGLER, 2010). Nota-se que, em temperaturas acima de 200 °C, a formação de hidrochar através da carbonização hidrotérmica da celulose diminui, uma vez que moléculas maiores são quebradas formando componentes líquidos e gasosos (GAO, WANG, et al., 2012).

Juntamente com a temperatura, o tempo de residência do HTC dita a severidade do processo. Dessa forma, temperatura e tempo possuem efeitos similares no processo HTC. Além disso, tempos mais longos de carbonização favorecem a reação de policondensação do HMF para formação de hidrocarbonetos aromáticos que compõem o hidrochar (HE, GIANNIS, et al., 2013). Sendo assim, foi evidenciado que o tempo de residência influencia diretamente na morfologia do hidrochar, sendo que tempos mais longos levam a uma maior agregação de partículas.

Quanto mais complexa a biomassa usada na carbonização (por exemplo, licor negro ou lodo), maior a quantidade de reações que participam do processo e, portanto, mais complexo será o hidrochar (LU, BERGE, 2014). Açúcares simples, como glicose, apresentam estrutura mais homogênea quando comparado com açúcares mais complexos, como celulose (FALCO, BACCILE, et al., 2011). Além disso, materiais com alta concentração de proteínas, i.e., compostos nitrogenados, como lodo de esgoto, apresentam maior complexidade do que biomassas lignocelulósicas. Primeiramente, as proteínas são hidrolisadas e despolimerizadas a aminoácidos; em seguida, estes aminoácidos podem sofrer a reação de Maillard, na qual polímeros nitrogenados de cor marrom e odor característico são formados (HE, GIANNIS, et al., 2013).

Com base nas características observadas nos hidrochars, acredita-se que eles têm potencial para induzir a formação mesoporos e, possivelmente, modificar outras características (morfológicas ou de acidez) em zeólitas. Isso porque são ricos em carbono e os grupos funcionais de superfície podem interagir positivamente na formação da zeólita. Porém, não foram encontrados estudos que testem essa aplicação.

3.2.3 Resíduo de casca de acácia negra

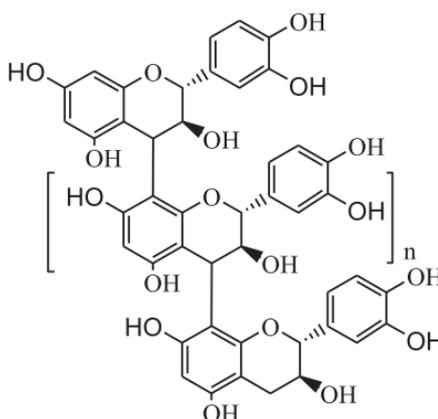
A acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) é uma árvore de pequeno porte nativa da Austrália, porém amplamente cultivada no Rio Grande do Sul (Brasil) desde 1928. Ela encontra grande adesão nessa região, devido à sua

precocidade de corte. A acácia se encaixa em diversos mercados, por exemplo, da sua casca podem ser extraídos taninos e da madeira podem ser produzidos carvão vegetal ou cavacos para indústria de celulose. Ela também é muito utilizada para reflorestamento e recuperação de áreas degradadas, uma vez que consegue fixar nitrogênio no solo por ser uma leguminosa.

Estima-se que 40 mil famílias no Estado do Rio Grande do Sul possuam plantações de acácia negra e que 60 % delas sejam de pequenos produtores (NASCIMENTO, 2020). Segundo dados da AGEFLOR (2020), em 2019, haviam 75,9 mil ha plantados com acácia negra no Rio Grande do Sul, foram produzidas 188 mil toneladas de casca e gerados 1696 empregos diretos ou indiretos. A maior parte dos taninos produzidos no Brasil são exportados, sobretudo para Índia, México e China. A exportação chegou a 61,4 % da produção em 2019, correspondendo a 24,4 mil toneladas e um valor total de 41,1 milhões de dólares. A acacicultura é, portanto, de importância social e econômica para a região.

A acácia negra se destaca pela alta capacidade produtora de taninos. Podem ser extraídos até 38 % em massa de taninos em relação à massa seca da casca (GUJRATHI, BABU, 2007). Taninos são uma classe de polifenóis e podem ser divididos em taninos hidrolisáveis e taninos condensáveis. O primeiro grupo tem como unidade básica o ácido gálico, já o último, flavan-3-ol (KHANBABAEE, VAN REE, 2001). Os taninos condensáveis correspondem a 90 % dos taninos mundiais comerciais (PIZZI, 1982). Taninos podem ser usados no curtimento de couro (FALCÃO, ARAÚJO, 2018), na produção de adesivos e resinas (TAHIR, HALIP, et al., 2019), como floculantes para tratamento de águas e efluentes (HAMEED, IDRIS, et al., 2018), entre outros. Da casca de acácia negra extraem-se taninos condensáveis, cuja estrutura está representada na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Representação da estrutura polimérica de taninos condensáveis



FONTE: Feng et al. (2013)

A extração do tanino é usualmente feita por contracorrente com água quente (hidrossolubilização) em reatores de autoclave (TAHIR, HALIP, et al., 2019). Normalmente, a água é utilizada em temperaturas entre 70 e 90 °C (TAHIR, HALIP, et al., 2019). O processo gera um resíduo, a casca da acácia negra exausta (FENG, CHENG, et al., 2013, GUJRATHI, BABU, 2007). Esse resíduo é pouco explorado e empregado apenas para a geração de energia (CAPPEQ, 2021, PANZELLA, MOCCIA, et al., 2019)

No entanto, esforços têm sido feitos para encontrar novas utilidades para este resíduo. Foi proposta a utilização de casca de acácia negra exausta para a produção de nanocristais de celulose (TAFLICK, SCHWENDLER, et al., 2017). Neste trabalho, foi identificado que, mesmo após o processo industrial de hidrossolubilização, ainda havia 26 % de extratos na casca. Após tratamentos químicos e hidrólise ácida, foram obtidos nanocristais de celulose na forma de fibras com 104 – 149 nm de comprimento e 8 – 9 nm de diâmetro.

Encontram-se também na literatura estudos sobre a preparação de carvão ativado através de casca de acácia exausta. Foi reportada a preparação de carvão ativado a partir de casca de acácia negra exausta através da ativação química com $ZnCl_2$ (LÜTKE, IGANSI, et al., 2019). O material obtido apresentou área superficial específica BET de $414 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e foi capaz de remover compostos fenólicos (até ~ 96 % de remoção) de um efluente simulado. Similarmente, foi realizada a preparação de carvão ativado a partir de casca de *Acacia mangium* exausta através da ativação química com H_3PO_4 (ZHANG, ZHANG, et al., 2021).

O material obtido apresentou área superficial específica BET de $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e também foi capaz de remover fenol.

Em uma outra linha de trabalho, foram estudadas as características e o potencial de cascas de *Castanea sativa* (castanheira) e de *Schinopsis lorentzii* (quebracho) exaustas após a extração de tanino (PANZELLA, MOCCIA, et al., 2019). Estes resíduos apresentaram atividade antioxidante e capacidade de remover azul de metileno, gases NO_x e Cd^{+2} . A hidrólise ácida com HCl destes resíduos mostrou um aumento na atividade antioxidante. Por fim, os autores propuseram a maior exploração destes resíduos como, por exemplo, em embalagens inteligentes ou aditivos para membranas.

Em uma tentativa de encontrar outras aplicações para a casca de acácia negra exausta, propõe-se, no presente trabalho, a carbonização hidrotérmica deste material. Não foram encontrados na literatura estudos que utilizem casca de acácia negra ou casca de acácia negra exausta para produção de hidrochars. Por isso, foi realizada uma revisão bibliográfica de trabalhos que utilizaram cascas de árvores, em geral, no processo de carbonização hidrotérmica. Na Tabela 3.5 estão reunidos os trabalhos encontrados na literatura sobre a utilização de casca de árvores na preparação de hidrochars.

Os principais tipos de árvores estudados são eucalipto e pinheiro. A temperatura de processo utilizada nestes estudos variou de 43 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o tempo de ativação, de 10 min a 20 h. A razão entre massa de casca e volume de água mais utilizada foi $0,1 \text{ g mL}^{-1}$. A atmosfera geralmente utilizada foi a de vapor d'água saturado, gerando uma pressão autógena no processo. Os rendimentos de hidrochar foram entre 40 e 92% e o teor de cinzas, entre $0,5$ e $10,9 \%$. As razões H/C e O/C variaram de $0,07 - 1,36$ e de $0,23 - 0,68$, respectivamente. Por fim, somente um trabalho reportou a área superficial BET do hidrochar, sendo essa $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Os dados apresentados na Tabela 3.5 indicam que o aumento da temperatura e do tempo de carbonização hidrotérmica levam a menores rendimentos do processo. Além disso, Gao et al. (2016) observaram a redução das razões atômicas H/C e O/C com o aumento de temperatura e tempo de carbonização. É possível que os elementos H e O passaram da fase sólida para líquida através de reações de hidrólise seguidas de desidratação como exemplificado na Figura 3.9.

A influência do tempo de carbonização pode ser melhor analisada comparando os trabalhos de Gomes et al. (2021) e Gao et al. (2016). Ambos usaram casca de eucalipto como material precursor. Gomes et al. (2021) trabalharam com tempos bem rápidos de carbonização (10 a 15 min); já Gao et al. (2016) realizaram a carbonização entre 2 e 10 h. Enquanto Gomes et al. (2021) obtiveram 69 % de rendimento, Gao et al. (2016) atingiram somente 46 % de rendimento.

Dentre os trabalhos apresentados na Tabela 3.5, diversos foram os objetivos de estudo da carbonização hidrotérmica das cascas. Alguns autores avaliaram a capacidade combustível do hidrochar através do seu poder calorífico superior (GAO, Pin, ZHOU, et al., 2016, RODRIGUEZ CORREA, HEHR, et al., 2019, SULTANA, NOVERA, et al., 2022). Também é de interesse a valorização desta biomassa através do estudo do seu fracionamento em bio-óleo e hidrochar (GOMES, MICHELIN, et al., 2021, KARNAOURI, ROVA, et al., 2016), assim como a concentração de celulose (DA SILVA, Carlos Miguel Simões, VITAL, et al., 2019) e de lignina (WATANABE, KANAGURI, et al., 2018).

Em uma outra linha de pesquisa, foi estudado o uso do hidrochar para a síntese de *dots* de carbono (QIN, LU, et al., 2011), grafeno (SUN, ZHENG, et al., 2018) e carvão ativado (RODRÍGUEZ CORREA, STOLLOVSKY, et al., 2017). O hidrochar preparado a partir de casca de árvores também foi proposto como aditivo para substrato de plantas (CHEMETOVA, FABIÃO, et al., 2018) e teve sua biodegradabilidade estudada (CAO, RO, et al., 2013). Por fim, o hidrochar foi considerado como carga para biocompósitos sustentáveis (BEJENARI, DINU, et al., 2021).

Tabela 3.5 – Trabalhos encontrados na literatura em que foi realizada a carbonização hidrotérmica de casca de diferentes tipos de árvores, com destaque para os parâmetros utilizados (razão entre massa de casca e volume de água, atmosfera, temperatura e tempo de reação) e principais resultados encontrados (rendimento, quantidade de cinzas, razões mássicas H/C e O/C e área superficial específica BET).

(continua)

Tipo de árvore	Razão (g mL ⁻¹)	Atmosfera	T (°C)	T (h)	Rendimento (%)	Teor de cinzas (%)	H/C	O/C	BET (m ² g ⁻¹)	Referência
Árvore da chuva	0,1	-	180	4	67,69	5,9	0,77	0,59	n.i.	Sultana et al. (2021)
Pinho-alemão	n.i.	-	280	1	n.i.	n.i.	0,07	0,29	n.i.	Bejenari et al. (2021)
Eucalipto	0,1	-	177	0,17	86,21	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Gomes et al. (2021)
			186		81,64					
			197		75,23					
			201		73,10					
			207		70,18					
			211		69,87					
Eucalipto	0,07	-	218	0,25	69,53	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Da Silva et al. (2019)
			228		68,92					
			140		76					
Eucalipto	0,07	-	180	0,7	60	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Rodríguez Correa et al. (2019)
			220		92 [†]					
Pinheiro	0,25	-	220	5	92 [†]	1,4	0,08	0,46	11	Chemetova et al. (2018)
Eucalipto	0,1	-	43 – 157	0,3 – 1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Sun et al., (2018)
Pinho-alemão	0,06	-	180	12	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Watanabe, Kanaguri e Smith (2018)
Cedro	0,05	N ₂	200 – 300	0,2 – 0,7	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Rodríguez Correa et al. (2017)
Pinheiro Carvalho	0,25	-	220	5	75 [†]	0,5	0,08	0,4	n.i.	Karnaouri, Rova e Christakopoulos (2016)
					65 [†]	8,2	0,08	0,5		
Bétula	0,11	-	200	0,17	88	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	

Tabela 3.5 – Trabalhos encontrados na literatura em que foi realizada a carbonização hidrotérmica de casca de diferentes tipos de árvores, com destaque para os parâmetros utilizados (razão entre massa de casca e volume de água, atmosfera, temperatura e tempo de reação) e principais resultados encontrados (rendimento, quantidade de cinzas, razões mássicas H/C e O/C e área superficial específica BET).

(conclusão)

Tipo de árvore	Razão (g mL ⁻¹)	Atmosfera	T (°C)	T (h)	Rendimento (%)	Teor de cinzas (%)	H/C	O/C	BET (m ² g ⁻¹)	Referência
Eucalipto	0,1	-	220	2	46,4	2,7	1,36	0,68	n.i.	Gao et al. (2016)
			240	2	41,2	5,5	0,89	0,29		
			275	2	42,2	5,7	0,87	0,27		
			300	2	40,0	5,9	0,83	0,23		
			240	4	41,5	5,6	0,88	0,28		
			240	6	40,9	6,0	0,88	0,28		
			240	8	40,1	10,9	0,85	0,27		
			240	10	40,3	9,8	0,89	0,28		
<i>Bark mulch</i>	0,25	-	200	3		4,7	0,1	0,43	n.i.	Cao et al. (2013)
			250	3	n.i.	6,2	0,09	0,30		
			250	20		7,9	0,08	0,24		
Salgueiro	0,07	-	200	3	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Qin et al. (2011)

n.i. não informado

- não utilizado

† aproximado por gráfico

3.2.4 Casca de arroz

O arroz (*Oryza sativa*) é uma fonte de economia primária e um alimento de primeira necessidade para muitos países. Atualmente, 143 países produzem arroz, sendo os maiores produtores asiáticos (China, Índia e Indonésia) (FAO, 2018). Por sua vez, o Brasil destaca-se como o 12º país que mais produz arroz no mundo (FAO, 2018). Na safra 2018/2019, foram produzidas 10,4 milhões de toneladas de arroz no Brasil, sendo a região Sul responsável por 82 % da produção nacional (CONAB, 2019).

A casca de arroz é um subproduto do beneficiamento do arroz que corresponde entre 20 a 33 % da massa de arroz colhido (LIM, ABDUL MANAN, et al., 2012). É considerado um resíduo agroindustrial, uma vez que é removido durante o processo de moagem de arroz, i.e., pós-colheita (LIM, ABDUL MANAN, et al., 2012). Por possuir baixo valor nutricional, a casca de arroz tem pouco valor comercial, sendo usualmente empregada apenas para a geração de energia nas próprias indústrias de beneficiamento (PODE, 2016).

A casca de arroz é composta por celulose (26 – 36 %), hemicelulose (18 – 21 %), lignina (25 – 31 %) e extrativos (18 – 25 %) (MANSARAY, GHALY, 1998). O teor de cinzas na casca pode chegar a 25 % (MANSARAY, GHALY, 1998, SINGH, 2018), sendo majoritariamente composta por silício (SIDDIQUE, 2008). A planta de arroz acumula silício em quantidades correspondentes aos dos macronutrientes NPK (EPSTEIN, 1994).

Silício é absorvido na forma de ácido silícico pelas raízes e transportado até as folhas onde polimeriza na forma de sílica gel amorfa (YOSHIDA, ONISHI, et al., 1959). Ela, então, se deposita na parte mais externa da folha (epiderme) onde preenche os vazios entre micelas de celulose (YOSHIDA, ONISHI, et al., 1959). De maneira geral, o silício é encontrado nas partes da planta onde termina o fluxo de transpiração, como, por exemplo, nas cascas que protegem os grãos (MITANI, JIAN, et al., 2005). Dessa forma, uma membrana celular de celulose e sílica é formada, a qual é responsável pela proteção contra doenças e insetos (YOSHIDA, ONISHI, et al., 1959).

Devido às crescentes preocupações ambientais, novas formas de valorização vêm sendo propostas para a casca de arroz. Dentre elas destaca-se a utilização de casca de arroz para a produção de materiais de construção. Encontram-se na literatura vários estudos sobre a produção de tijolos a partir de

casca de arroz (GÖRHAN, ŞİMŞEK, 2013, MOUSAVI, 2016, SUTAS, MANA, et al., 2012). Também é possível utilizar casca de arroz como aditivo para cimento (MARQUES, ALMEIDA, et al., 2021) e concreto (YUZER, CINAR, et al., 2013).

Casca de arroz também vem sendo proposta como um adsorvente de baixo custo (AHMARUZZAMAN, GUPTA, 2011). Estudos mostram a efetividade da casca de arroz *in natura* para adsorção de metais pesados, como cobre (SOBHANARDAKANI, PARVIZIMOSAED, et al., 2013), cromo (SOBHANARDAKANI, PARVIZIMOSAED, et al., 2013), chumbo (HEMSI, GARCIA, 2019), cádmio (ALEXANDER, ELLERBY, et al., 2017), zinco (ALEXANDER, ELLERBY, et al., 2017), entre outros. Corantes, como, por exemplo, amarelo reativo (RACHNA, AGARWAL, et al., 2019), vermelho Congo (HAN, DING, et al., 2008) e azul de metileno (VADIVELAN, VASANTH KUMAR, 2005), também puderam ser adsorvidos pela casca de arroz *in natura*. É possível também encontrar estudos sobre a remoção de compostos orgânicos, como fenol e derivados (AHMARUZZAMAN, SHARMA, 2005) pela casca de arroz *in natura*.

Uma outra linha de pesquisa foca no aproveitamento do silício contido na casca de arroz, seja para síntese de material de alta pureza ou de zeólitas. Azat et al. (2019) sintetizaram sílica amorfa com pureza superior a 84 % e rendimento superior a 14 % a partir de diferentes amostras de casca de arroz. Da mesma forma, é possível extrair sílica da casca de arroz para a síntese de zeólitas como a ZSM-5 (PANDIANGAN, SIMANJUNTAK, et al., 2021) e a NaY (TOLENTINO, DE LUNA, et al., 2020). Também pode ser utilizada a casca de arroz *in natura*, como reportado por Zhang, Wang e Wang (2020) na síntese de SAPO-44.

Na Tabela 3.6 estão reunidos os trabalhos encontrados na literatura sobre a utilização de casca de arroz na preparação de hidrochars. Observa-se que, como para as cascas de árvores, a razão entre massa de casca de arroz e volume de água mais utilizada foi $0,1 \text{ g mL}^{-1}$. As temperaturas de processo ($150 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$) e os tempos de duração ($0,3 - 19 \text{ h}$) são similares. Na maioria dos trabalhos foi empregada atmosfera de vapor d'água saturado; em alguns trabalhos foram utilizadas atmosferas de nitrogênio e/ou oxigênio.

Quanto aos rendimentos, o maior rendimento atingido foi 87 %, portanto, inferior ao rendimento máximo obtido com casca de pinheiro. O teor de cinzas variou entre 2 e 40 %. Como já discutido, a casca de arroz apresenta grande

quantidade de silício, o que eleva o teor de cinza de materiais derivados dela. As razões H/C e O/C variaram de 0,04 – 1,64 e de 0,2 – 1,51, respectivamente. Os valores de área superficial BET apresentaram grande variação, de 2,1 a 29,7 m² g⁻¹.

Como já havia sido observado na carbonização hidrotérmica da casca de árvores, a casca de arroz apresentou a mesma tendência: quanto maior a temperatura e o tempo de processo, menor o rendimento e as razões atômicas H/C e O/C. Além disso, tempos mais longos e temperaturas mais elevadas levaram à produção de hidrochars a partir de casca de arroz com maior área superficial, enquanto o uso de atmosfera de oxigênio gerou um hidrochar com menor área superficial. O teor de cinzas também foi influenciado pelos parâmetros de carbonização; foi observado um aumento no teor de cinzas conforme as condições do processo foram mais severas. Provavelmente, o sólido concentrou silício durante a carbonização, por consequência, elevando o teor de cinzas do hidrochar.

O hidrochar da casca de arroz foi avaliado como adsorvente de diversas substâncias: cobre (GAI, GUO, et al., 2016, JIAN, ZHUANG, et al., 2018), chumbo (LIU, ZHANG, 2009), corantes (LI, LI, 2019) e produtos químicos de preocupação ambiental (como paracetamol, diclofenaco, fluconazol, bisfenol A, entre outros) (WEIDEMANN, NIINIPUU, et al., 2018). Também foi proposto o uso desse material carbonoso e poroso como suporte para catalisador (FAN, WU, et al., 2020), supercapacitor (LI, HE, et al., 2018, ZHANG, SU, et al., 2018) e carbono poroso magnético (ZHANG, Shuping, ZHU, et al., 2020). Alguns trabalhos também estudaram a aplicação do hidrochar de casca de arroz no solo, por isso, avaliaram seus nutrientes (VELÁZQUEZ-MALDONADO, JUÁREZ-LÓPEZ, et al., 2019) e seus efeitos tóxicos (CHAKRABARTI, DICKE, et al., 2015).

Por um outro lado, a valorização da casca de arroz também foi considerada para a geração de energia e de produtos químicos de interesse. Nesse âmbito, a carbonização hidrotérmica da casca de arroz foi estudada visando o uso de hidrochar como combustível (KALDERIS, KOTTI, et al., 2014, SUTEERAWATTANANONDA, KONGKAEW, et al., 2018) e o fracionamento desta biomassa em bio-óleo e hidrochar (NAKASON, PANYAPINYOPOL, et al.,

2018, ZHANG, Shuping, CHEN, et al., 2017). Também foi realizado um estudo técnico-econômico e ambiental deste processo (UNREAN, LAI FUI, et al., 2018).

Tabela 3.6 – Trabalhos encontrados na literatura em que foi realizada a carbonização hidrotérmica de casca de arroz, destacando os parâmetros utilizados (razão entre massa de casca de arroz e volume de água, atmosfera, temperatura e tempo de reação) e principais resultados encontrados (rendimento, quantidade de cinzas, razões mássicas H/C e O/C e área superficial específica BET).
(continua)

Razão (g mL ⁻¹)	Atmosfera	T (°C)	t(h)	Rendimento (%)	Teor de cinzas (%)	H/C	O/C	BET (m ² g ⁻¹)	Referência
0,3	-	240	0,5	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Fan et al. (2020)*
0,05	-	180	1	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Zhang et al. (2020)
0,1	-	180	4	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	15,77	Li e Li (2019)**
1	-	200	19	50	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Velázquez-Maldonado et al. (2019)*
9	N ₂	280	1	50	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Unrean et al. (2018)
0,05	-	180	1	65,46	13,01	0,13	0,89	n.i.	Zhang et al. (2018b)
0,1	N ₂ , O ₂	220	1	32,9	3,1	0,9	0,3	3,2	Jian et al. (2018)
		240		28,9	2,5	0,8	0,2	5,3	
		260		28,1	2,7	0,8	0,2	3,5	
		280		27,4	1,9	0,9	0,2	2,1	
n.i.	n.i.	180	10	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	Li et al. (2018)
0,11	-	220	2	66	n.i.	n.i.	0,69	16,92	Weidemann et al. (2018)***
0,1	N ₂	180	1	76,4	22,99	0,13	0,81	n.i.	Suteerawattananonda, Kongkaew e Patumsawad (2018)
		200		73,42	25,34	0,12	0,69		
		220		68,6	26,48	0,11	0,62		
		250		55,19	31,99	0,08	0,36		
0,1	-	140	4	86,7	19,9	0,13	0,93	n.i.	Nakason et al., (2018)
		160	4	74 [†]	21,1	0,13	0,82		
		180	4	74 [†]	21,1	0,12	0,72		
		200	4	69,0	21,6	0,11	0,63		
		200	3	72 [†]	21,6	0,12	0,67		
		200	2	72 [†]	21,2	0,12	0,70		
200	1	70,1	20,9	0,12	0,71				

Tabela 3.6 – Trabalhos encontrados na literatura em que foi realizada a carbonização hidrotérmica de casca de arroz, destacando os parâmetros utilizados (razão entre massa de casca de arroz e volume de água, atmosfera, temperatura e tempo de reação) e principais resultados encontrados (rendimento, quantidade de cinzas, razões mássicas H/C e O/C e área superficial específica BET).
(conclusão)

Razão (g mL ⁻¹)	Atmosfera	T (°C)	t(h)	Rendimento (%)	Teor de cinzas (%)	H/C	O/C	BET (m ² g ⁻¹)	Referência
0,05	N ₂	150	1	86,7	10,9	1,64	0,74	n.i.	Zhang et al. (2017)
		180		70 [†]	12,1	1,58	0,66		
		210		59 [†]	12,8	1,50	0,64		
		240		47,9	15,5	1,36	0,54		
n.i.	-	200	1	n.i.	n.i.	0,079	1,1025	10,42	Gai et al., (2016)
n.i.	-	200	6	n.i.	24,3	0,09	n.i.	n.i.	Chakrabarti et al. (2015)
		300			29,2				
0,2	-	200	2	66	-	1,53	1,51	14,6	Kalderis et al. (2014)**
		200	4	66 [†]	-	1,36	1,45	19,4	
		200	6	66 [†]	24,54	1,27	1,33	20,7	
		200	8	64 [†]	-	1,17	1,24	21,5	
		200	12	62 [†]	-	1,11	1,16	22,6	
		200	16	58	-	1,07	1,22	29,7	
		300	2	66	-	0,85	1,30	14,5	
		300	4	48 [†]	-	0,84	1,26	24,9	
		300	6	42 [†]	40,14	0,84	1,11	20,3	
		300	8	42 [†]	-	0,85	1,09	19,1	
		300	12	40 [†]	-	0,85	1,08	23,3	
		300	16	36	-	0,79	1,03	18,7	
0,17	N ₂	300	0,3	n.i.	n.i.	0,04	0,46	n.i.	Liu e Zhang (2009)**

n.i. não informado

- não utilizado

[†] aproximado por gráfico

* lavagem do hidrochar com etanol, ** lavagem do hidrochar com acetona, *** lavagem do hidrochar com ácido clorídrico

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os argumentos expostos, este trabalho visa estudar a síntese de zeólita ZSM-5 hierárquica de baixo custo. Para isso, abdica-se do uso de direcionador orgânico de estrutura, uma vez que possui custo elevado e não é ambientalmente adequado. Para a geração de mesoporosidade, propõe-se o uso de hidrochars derivados de resíduos oriundos de biomassas lignocelulósicas: casca de arroz e casca de acácia negra exausta.

A inovação deste trabalho consiste no uso de hidrochars como agentes modificadores de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas. Não são encontrados na literatura, atualmente, estudos que testem o potencial desse processo de carbonização em biomassas com aplicação na síntese de zeólitas. Além disso, o presente trabalho se distingue ao trazer um destino de maior valor agregado para resíduos de importância econômica e particulares para o Estado do Rio Grande do Sul, a casca de arroz e a casca de acácia negra exausta.

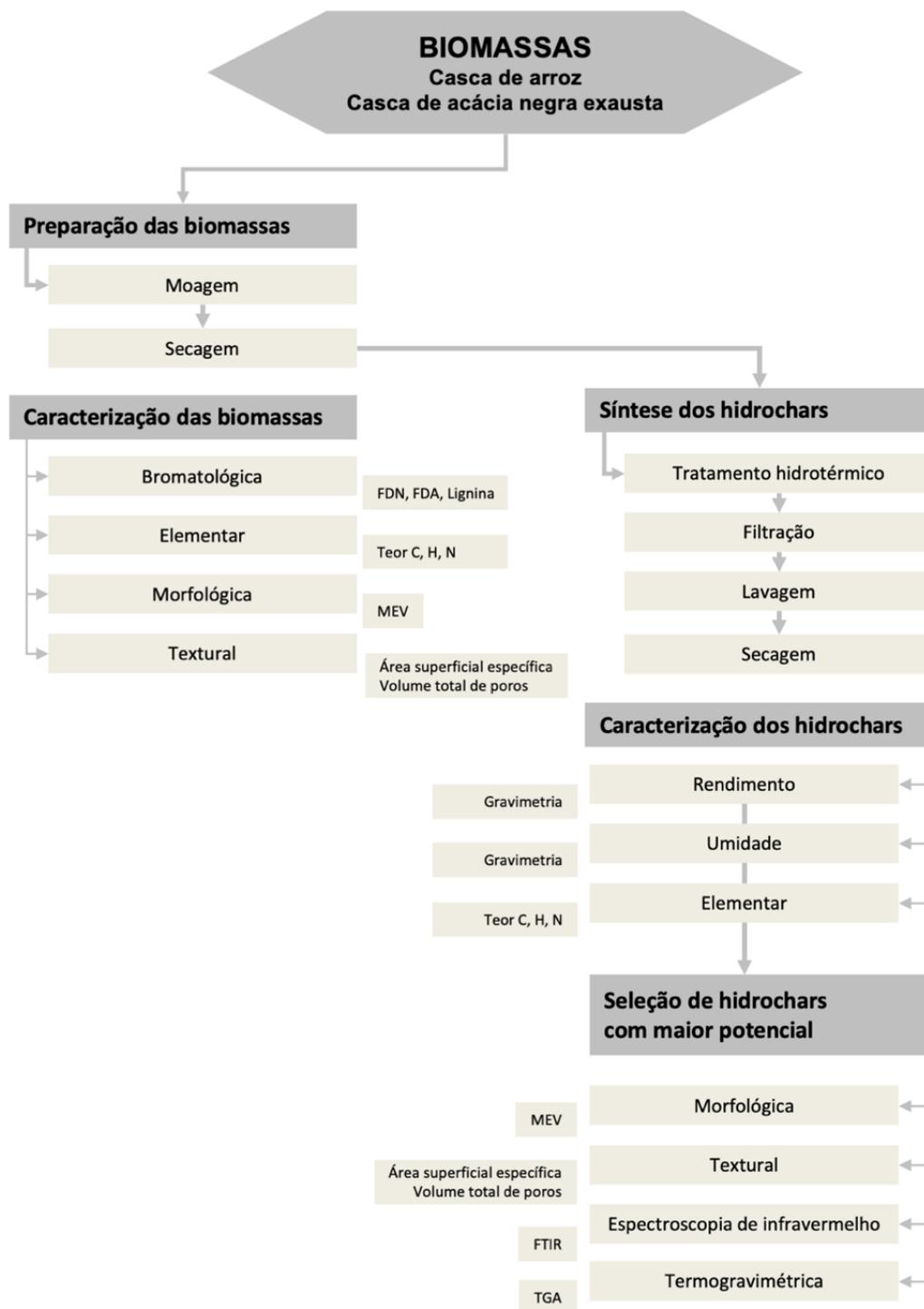
4 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia durante a realização da parte experimental deste trabalho. É abordado a preparação e caracterização dos hidrochars e a preparação e caracterização das zeólitas utilizando hidrochars selecionados.

4.1 SÍNTESE DOS HIDROCHARS

Nesta seção, são apresentadas as matérias-primas e a metodologia para a síntese dos hidrochars a partir de materiais lignocelulósicos. Também são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais obtidos. Na Figura 4.1, é apresentado um esquema das atividades experimentais desenvolvidas durante a síntese dos hidrochars.

Figura 4.1 – Esquema simplificado das atividades experimentais realizadas para a preparação dos hidrochars.



4.1.1 Materiais

Foram utilizados como materiais precursores para síntese dos hidrochars dois resíduos: casca de arroz e casca de acácia negra exausta. A casca de arroz foi obtida de uma empresa de beneficiamento de arroz da região de Pelotas (RS,

Brasil). A casca de acácia negra exausta foi cedida por empresa local. Ambos os materiais foram moídos em moinho de facas e peneirados em peneira 16 Mesh. Em seguida, as amostras foram secas durante 20 h a 60 °C. Os materiais foram então armazenados em condições ambiente em sacos plásticos até pesagem.

4.1.2 Síntese

A preparação dos hidrochars foi realizada através da carbonização hidrotérmica em reator de autoclave (carcaça externa em aço inoxidável e copo interno de politetrafluoretileno) com 120 mL de capacidade interna conforme fotografia apresentada na Figura 4.2. O processo foi estudado com temperaturas de ativação de 180, 200 e 220 °C mantidas durante 5 ou 15 h, considerando que foi exposto nas seções 3.2.3 e 3.2.4 e limitações de temperatura do equipamento. A estufa utilizada para os experimentos apresentava variação de ± 10 °C. A proporção entre resíduo e água foi mantida constante em 0,1 g mL⁻¹. Cada hidrochar foi sintetizado em triplicata, totalizando 18 sínteses por resíduo. Na Tabela 4.1, estão resumidas as condições experimentais para cada teste.

Figura 4.2 – Fotografia dos reatores de autoclave com carcaça externa de aço inoxidável e copo interno de politetrafluoretileno com capacidade de 120 mL.



Tabela 4.1 – Condições (temperatura e tempo) e identificação de cada hidrochar sintetizado a partir da casca de arroz e casca de acácia negra exausta. Para todos os experimentos foi utilizada a mesma razão entre resíduo e água de 0,1 g mL⁻¹.

Identificação	Resíduo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
RH1	Casca de arroz	180	5
RH2			15
RH3		200	5
RH4			15
RH5		220	5
RH6			15
BW1	Casca de acácia negra exausta	180	5
BW2			15
BW3		200	5
BW4			15
BW5		220	5
BW6			15

Após a síntese, a parte sólida foi separada da líquida (bio-óleo) por filtração a vácuo. Durante a carbonização hidrotérmica, ocorre um processo de acidificação em função das reações de hidrólise e, por consequência, o meio reacional final, o bio-óleo, tem pH baixo. O sólido foi lavado com água destilada até a água de lavagem atingir pH 5 ou superior, o que correspondeu a um volume em torno de 700 mL. Em seguida, o hidrochar foi seco a 100 °C durante 15 h. Por fim, o material foi armazenado em potes de plástico com tampa de rosca em condições ambiente.

4.1.3 Caracterizações

Cada hidrochar teve o seu rendimento e umidade determinado, assim como também foi caracterizado por análise elementar, adsorção de nitrogênio e termogravimetria. Os hidrochars com características que se acredita serem importantes para atuarem como agentes modificadores de zeólitas (maior área superficial específica, maior quantidade de grupos funcionais e maior teor de carbono) foram ainda caracterizados por espectroscopia de infravermelho por

transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. O procedimento utilizado em cada uma destas técnicas será descrito a seguir.

4.1.3.1 Rendimento

O rendimento de cada síntese ($R\%_{hidrochar}$) foi calculado pela diferença entre a massa de resíduo inicial ($m_{resíduo}$) e a massa de hidrochar ao final ($m_{hidrochar}$), como apresentado na Equação 4.1.

$$R\%_{hidrochar} = 100 \times \frac{m_{hidrochar} - m_{resíduo}}{m_{resíduo}} \quad \text{Equação 4.1}$$

4.1.3.2 Umidade

A umidade ($U\%$) foi determinada para cada hidrochar e resíduo (casca de arroz e casca de acácia negra). Primeiramente, cadinhos de alumínio foram secos em estufa a 105 °C durante 1 h. Após resfriamento em dessecador, foi pesado 1 g de material (acondicionado em condições ambiente) em balança analítica (BEL Engineering, Itália) para cada amostra dentro dos cadinhos ($m_{cadinho}$) e feita a secagem a 105 °C durante 24 h em estufa (De Leo, Brasil). Após retirados da estufa, os cadinhos contendo as amostras foram deixados resfriar em dessecador e, em seguida, pesados em balança analítica ($m_{cadinho+material}$). Para cada material foram feitas duplicatas do experimento. A umidade foi calculada conforme a Equação 4.2.

$$U\% = 100 \times \frac{m_{cadinho+material} - m_{cadinho}}{m_{cadinho+material}} \quad \text{Equação 4.2}$$

4.1.3.3 Análise elementar

A análise elementar foi realizada em cada amostra de hidrochars e em triplicata para cada resíduo. Foi utilizado analisador elementar 2400 Series II CHNS/O da marca Perkin-Elmer (EUA). A partir dessa análise, foi determinada a porcentagem mássica de carbono, nitrogênio e hidrogênio nas amostras.

4.1.3.4 Análise bromatológica

As biomassas *in natura* tiveram sua composição bromatológica avaliada. O procedimento seguiu as metodologias descritas por Robertson e Van Soest (1981) e pelo método 973.18 da AOAC (2005). Foram determinadas a matéria seca e os teores de fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido

(FDA) e lignina dos materiais. Por meio das Equações 4.3 e 4.4 foram calculados os teores de celulose e hemicelulose da casca de arroz e da casca de acácia negra exausta.

$$\text{celulose (\%)} = FDA - \text{lignina} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\text{hemicelulose(\%)} = FDN - \text{celulose} - \text{lignina} \quad \text{Equação 4.4}$$

4.1.3.5 Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi realizada para os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6 e cada resíduo. A análise foi realizada em aparelho NOVA 4200e da marca Quantachrome (EUA). Antes da análise, as amostras foram degaseificadas por 1 h a 105 °C e 4 h a 350 °C. O gás nitrogênio foi adsorvido e dessorvido das amostras a 77 K. A partir das isotermas (volume de gás adsorvido/dessorvido x pressão relativa do gás), foram determinados:

- o volume de poros total (V_{tot}) avaliado pelo volume de nitrogênio adsorvido na pressão relativa de 0,95;
- a área superficial específica (S_{BET}) determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilizando pontos da isoterma de adsorção onde a pressão relativa estava entre 0,08 e 0,35;
- o volume microporoso (V_{micro}) determinados pelo método t-plot, utilizando pontos da isoterma onde a pressão relativa estava entre 0,09 e 0,35;
- o volume mesoporoso (V_{meso}) calculado pela diferença entre volume de poros total e volume de microporos.

4.1.3.6 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) dos hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6 e de cada resíduo foi realizada em termobalança SDT Q600 da marca TA Instruments (EUA). Foi feita uma varredura entre 25 e 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar com vazão de 100 mL min⁻¹. Dessa forma, foi determinada a perda de massa da amostra em função da temperatura e, devido a análise ser realizada com ar, pode-se inferir a quantidade de cinza presente no material.

4.1.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*) foi realizada para todas as amostras. Foi utilizado espectrômetro Frontier da marca PerkinElmer (EUA). As amostras foram analisadas no modo UATR na região MIR (4000 a 650 cm^{-1}) em resolução de 4 cm^{-1} e com 64 varreduras. Dessa forma, puderam ser identificados os grupos funcionais presentes nas amostras.

4.1.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em microscópio eletrônico EVO MA10 da marca ZEISS (Alemanha). A análise foi realizada em tensão de aceleração de 5 kV. As amostras foram fixadas em suporte metálico com fita carbono e metalizadas com ouro. A partir desta análise, foi determinada a morfologia dos hidrochars RH4, RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6 e de cada resíduo.

4.1.4 Análise estatística utilizada na preparação dos hidrochars

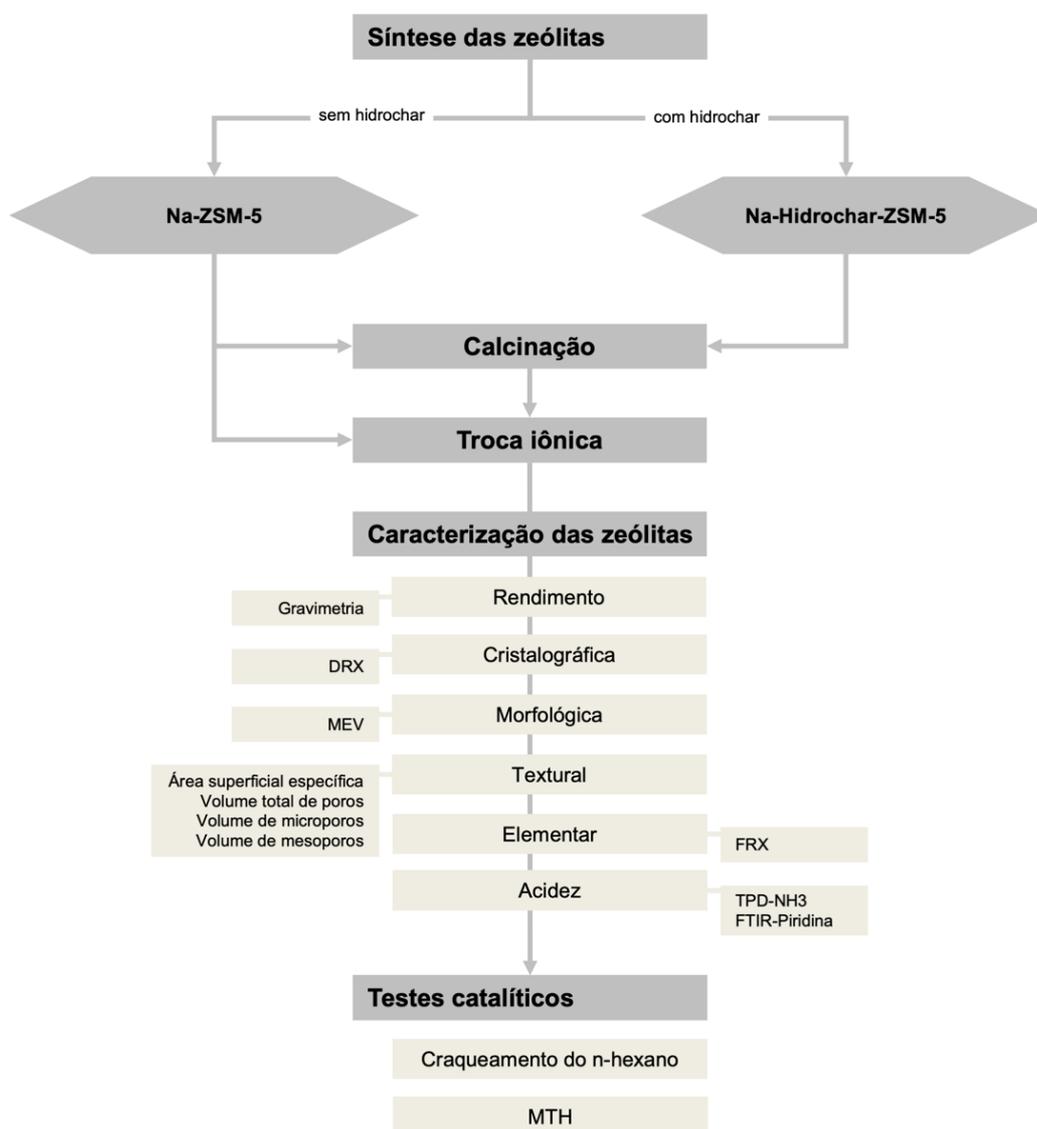
Os resultados de rendimento, composição elementar, umidade, teor de cinzas, área superficial específica e volume total de poros foram analisados estatisticamente. Esses resultados são apresentados no formato média \pm erro padrão. As análises estatísticas foram realizadas no *software* GraphPad Prism 6.0 (GraphPad Software, EUA). Todas as análises estatísticas foram realizadas considerando um valor $p < 0,05$ significativo.

Para avaliar a influência da temperatura e tempo de carbonização hidrotérmica no rendimento do processo e composição elementar, umidade e teor de cinzas do hidrochar, foi utilizado o método ANOVA de duas vias e o teste de Tukey *post-hoc*. Para comparar a composição elementar entre hidrochar e material precursor (biomassas *in natura*), foi utilizado o método ANOVA de uma via e o teste de Dunnett *post-hoc*. Área superficial específica e volume total de poros foram analisados por ANOVA de uma via e teste de Dunnett *post-hoc* para os hidrochars derivados de casca de acácia negra exausta; já para os hidrochars de casca de arroz, foi realizado o teste t não-pareado.

4.2 SÍNTESE E TESTES CATALÍTICOS DAS ZEÓLITAS ZSM-5

Nesta seção, são apresentadas as matérias-primas e a metodologia para a síntese das zeólitas ZSM-5 template-free usando hidrochars utilizados neste estudo. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais obtidos. São também descritas as condições utilizadas nos testes catalíticos (craqueamento de n-hexano e MTH) aos quais foram submetidos os materiais sintetizados a fim de determinar sua performance como catalisadores. Na Figura 4.1, é apresentado um fluxograma simplificado das atividades experimentais desenvolvidas durante a síntese dos hidrochars.

Figura 4.3 – Esquema simplificado das atividades experimentais realizadas para a preparação, caracterização e testes catalíticos das zeólitas.



4.2.1 Materiais

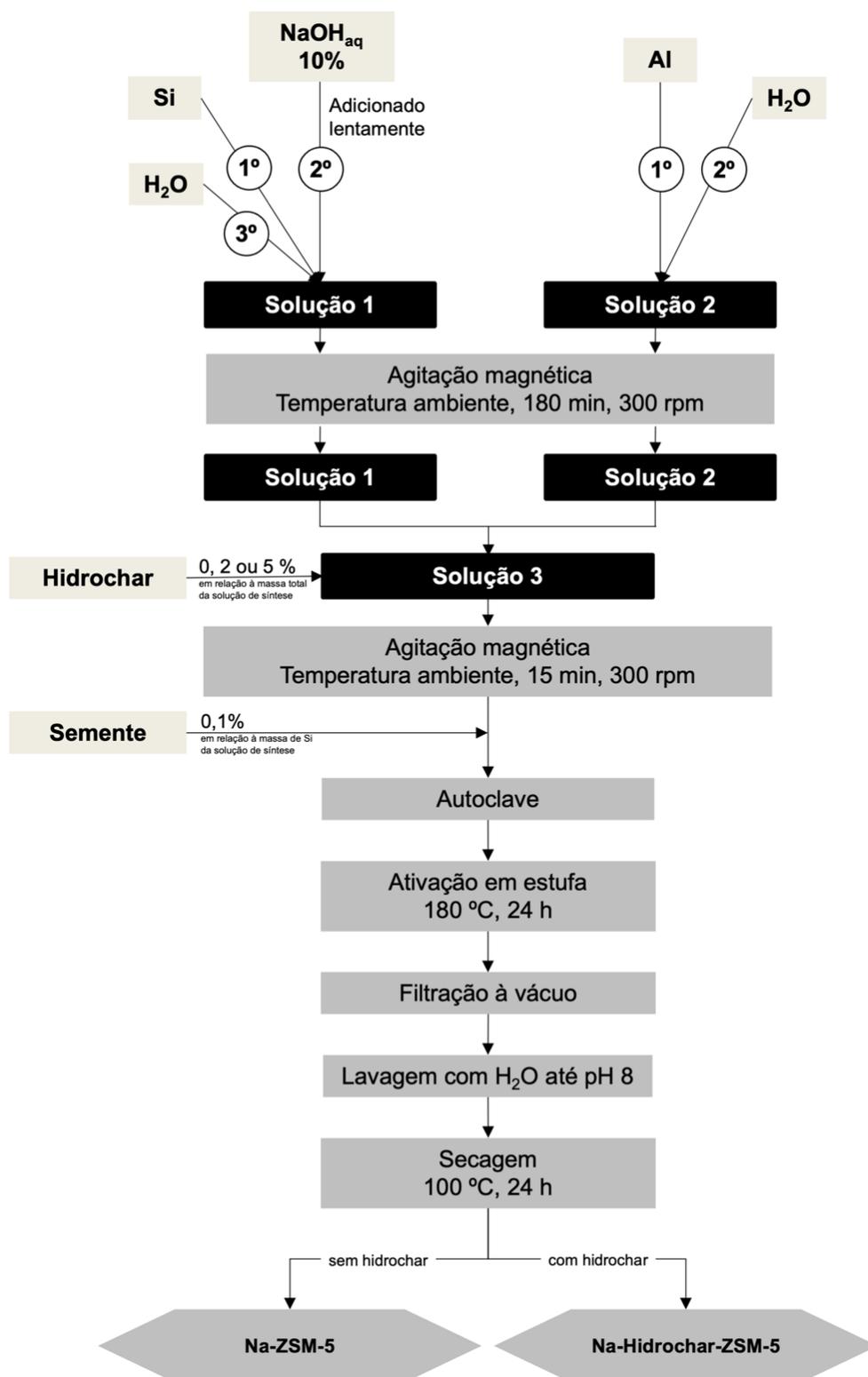
Para a síntese das zeólitas ZSM-5 foi utilizado sílica coloidal (LUDOX® HS-40, Sigma Aldrich, EUA), aluminato de sódio anidro (grau técnico, Sigma Aldrich, EUA), hidróxido de sódio (grau P.A., Dinâmica, Brasil), zeólita ZSM-5 (CBV 2314, Zeolyst, EUA) e os hidrochars RH6 e BW6 sintetizados previamente. Para a acidificação da zeólita, foi utilizado o reagente nitrato de amônio (grau P.A., Química Moderna, Brasil). Ácido clorídrico foi utilizado para precipitação de sílica da solução de síntese. Os reagentes líquidos n-hexano (com pureza de no mínimo 97 %, CHROMASOLV®, Sigma Aldrich, EUA) e metanol foram utilizados nos testes catalíticos.

4.2.2 Síntese

A síntese da ZSM-5 *template-free* foi feita com base na metodologia de Kim et al. (2006) e tendo como proporção molar entre os componentes: 1 SiO₂: 0,13 Na₂O: 0,018 Al₂O₃: 29 H₂O. O tempo de envelhecimento da solução de síntese foi otimizado para 195 min. A adição do agente modificador (hidrochar RH6 ou BW6) foi feita nas proporções de 0, 2 ou 5 % (em relação à massa total da solução de síntese). Foi adicionado à solução de síntese a zeólita ZSM-5 comercial na proporção de 0,1 % (em relação à massa de silício da solução de síntese) a fim de direcionar (semear) a cristalização.

A solução de síntese foi adicionada em reator de autoclave (carcaça externa em aço inoxidável e copo interno de politetrafluoretileno) de 120 mL de capacidade interna (o mesmo utilizado na preparação dos hidrochars apresentado na Figura 4.2). Em seguida, foi conduzido o tratamento hidrotérmico em estufa a 180 °C durante 24 h. O material sólido (i.e., material zeolítico formado) foi recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada (até pH menor que 8) e seco a 100 °C durante 24 h. Na Figura 4.4 é esquematizado a metodologia de síntese das zeólitas em sua forma sódica Na-ZSM-5 (0 % de hidrochar) e Na-Hidrochar-ZSM-5 (2 ou 5 % de hidrochar).

Figura 4.4 – Esquema de preparação da zeólita ZSM-5 utilizado neste trabalho.



O material zeolítico foi calcinado a 600 °C por 4 h com rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ para a retirada do hidrochar (agente modificador). Para fins de comparação, amostras do material zeolítico sintetizado sem uso do

hidrochar também foram calcinadas nas mesmas condições. Foi feita a troca iônica com uma solução 2 mol L⁻¹ de nitrato de amônio com proporção entre solução e zeólita de 50 mL g⁻¹. O processo foi realizado em banho a 80 °C durante 1 h. Em seguida, foi feita a separação entre solução e zeólita por filtração a vácuo e secagem da zeólita a 100 °C por 1 h. Esse procedimento de troca iônica foi realizado 2 vezes. Finalmente, a zeólita foi calcinada novamente a 450 °C por 4 h com rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ a fim de obter a forma ácida da zeólita. São apresentados na Tabela 4.2 as diferentes zeólitas sintetizadas, sendo que cada síntese foi realizada em duplicata.

Tabela 4.2 – Identificação das amostras, hidrochar utilizado e proporção entre hidrochar e solução de síntese utilizada em cada zeólita sintetizada.

Identificação	Hidrochar	Proporção entre hidrochar e sólidos totais na solução de síntese (%)
TF-ZSM-5	-	0
TFC-ZSM-5*	-	0
2RH-ZSM-5	Hidrochar de casca de arroz (RH6)	2
5RH-ZSM-5		5
2BW-ZSM-5	Hidrochar de casca de acácia negra exausta	2
5BW-ZSM-5	(BW6)	5

* amostra de material zeolítico sintetizado sem hidrochar, calcinado nas mesmas condições que aqueles sintetizados com hidrochar e submetido à troca iônica.

4.2.3 Caracterização das zeólitas

Para cada zeólita sintetizada, foi determinado o seu rendimento assim como foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X e fisissorção de N₂. As zeólitas consideradas com melhores características para serem usadas como catalisadores (maiores cristalinidade, área superficial específica e volume de mesoporos) foram ainda caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, temperatura programada de dessorção de NH₃ e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com piridina. O procedimento utilizado em cada uma destas técnicas será descrito a seguir.

4.2.3.1 Rendimento

O rendimento de cada zeólita ($R\%_{zeólita,residual}$) foi calculado com base na quantidade de silício que restou em solução após a síntese, ou seja, silício que não foi incorporado à zeólita. Para isso, o silício foi precipitado da solução por meio ácido. Ácido clorídrico diluído (3,7 % (v/v)) foi adicionado lentamente à solução sob agitação, enquanto o pH era medido. Assim que atingido o pH 7, foi cessada a adição de ácido e observada a formação do gel de silício. Este sol-gel foi envelhecido a 60 °C por 1 h em estufa. Em seguida, o sol-gel foi filtrado a vácuo e o material retido (silício) foi seco a 100 °C por 24 h. Após secagem, o material retido foi pesado para determinação da massa de silício que restou na solução de síntese.

Sabendo a massa de silício adicionada ($m_{Si,adicionada}$) e a massa de silício que restou na solução de síntese ($m_{Si,residual}$), foi calculado o rendimento da síntese zeolítica conforme a Equação 4.5.

$$R\%_{zeólita,residual} = 100 \times \frac{m_{Si,adicionada} - m_{Si,residual}}{m_{Si,adicionada}} \quad \text{Equação 4.5}$$

O rendimento também foi calculado com base no silício recuperado na zeólita ($R\%_{zeólita,recuperado}$) para uma de cada condição de síntese testada. A fração mássica de silício na zeólita (w_{Si}) foi determinada através da análise de FRX (vide seção 4.2.3.5). Sabendo a massa de zeólita formada na síntese ($m_{zeólita}$), calculou-se o rendimento através da Equação 4.6.

$$R\%_{zeólita,recuperado} = 100 \times \frac{m_{zeólita} \times w_{Si}}{m_{Si,adicionada}} \quad \text{Equação 4.6}$$

4.2.3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi realizada para todas as zeólitas sintetizadas a fim de confirmar a presença da zeólita ZSM-5. A análise foi realizada através do método do pó em difratômetro D2 Phaser da marca Bruker (EUA). Foi utilizado um passo de 0,05° s⁻¹ para uma varredura de ângulo de difração (2θ) entre 5 e 50°.

4.2.3.3 Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio foi realizada em todas as zeólitas sintetizadas (em cada duplicata de condição). A análise foi realizada em aparelho ASAP 2420

da marca Micromeritics (EUA). Antes da análise, as amostras foram degaseificadas por 1 h a 105 °C e 4 h a 350 °C. O gás nitrogênio foi adsorvido e dessorvido das amostras a 77 K. A partir das isotermas (volume de gás adsorvido/dessorvido x pressão relativa do gás), foram determinados:

- o volume de poros total (V_{tot}) avaliado pelo volume de nitrogênio adsorvido na pressão relativa de 0,97;
- a área superficial específica (S_{BET}) determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilizando o critério de Rouquerol;
- o volume microporoso (V_{micro}) e a área superficial externa (S_{ext}): determinados pelo método t-plot;
- o volume mesoporoso (V_{meso}) calculado pela diferença entre volume de poros total e volume microporos;
- a distribuição de mesoporos calculada pelo método Barret-Joyner-Alenda (BJH).

A partir dos valores de S_{BET} , S_{ext} , V_{micro} e V_{tot} , foi calculado o fator hierárquico (HF) conforme a Equação 4.7.

$$HF = \frac{S_{ext} \times V_{micro}}{S_{BET} \times V_{tot}} \quad \text{Equação 4.7}$$

4.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para as amostras TF-ZSM-5, TFC-ZSM-5, 5RH-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5 em microscópio eletrônico GeminiSEM 500 da marca ZEISS (Alemanha). A análise foi realizada em tensão de 1 kV. As amostras foram fixadas em suporte metálico com fita carbono e metalizadas com ouro. A partir desta análise, foi possível observar a morfologia das zeólitas.

4.2.3.5 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) foi realizada para as amostras TF-ZSM-5, 2RH-ZSM-5, 5RH-ZSM-5, 2BW-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5. A análise foi realizada em um espectrômetro modelo M4 TORNADO da marca Bruker (Alemanha). Foram determinadas as porcentagens mássicas dos elementos maiores (SiO_2 ,

Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅) e a perda ao fogo das amostras. A partir deste resultado, foi determinada a razão Si/Al das zeólitas.

4.2.3.6 Temperatura programada de dessorção de NH₃

A partir da análise de temperatura programada de dessorção de amônia (TPD-NH₃) foi possível determinar a concentração de sítios ácidos fortes e fracos nas zeólitas TF-ZSM-5, TFC-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5. Foi utilizado um analisador de quimissorção de modelo AutoChem II 2920 da marca Micromeritics (EUA) com um detector TCD acoplado. Cada amostra foi degaseificada no próprio aparato (*in situ*) na temperatura de 550 °C durante 1 h em atmosfera de He. Em seguida, foi resfriada a temperatura ambiente e um fluxo de 2 % de NH₃ em He passou pela amostra a fim de promover a quimissorção de amônia. Após, a amônia foi removida (dessorvida) e a temperatura foi gradualmente aumentada até 700 °C. A área sob o pico em torno de 300 °C e área sob pico em torno de 525 °C informam a quantidade de sítios fracos e de sítios fortes, respectivamente, no espectro.

4.2.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com piridina

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com piridina (FTIR-Py) foi utilizada para quantificação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis das amostras TFC-ZSM-5, 5RH-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5. Um espectrômetro modelo Nicolet iS10 da marca Thermo Fischer (EUA) foi utilizado para essa finalidade. As amostras foram pré-tratadas a 450 °C durante 2 h a vácuo e a piridina foi adsorvida em temperatura ambiente na pressão de 1,2 mbar. Em seguida, a amostra foi aquecida até 150 °C sob vácuo e o espectro foi obtido em temperatura ambiente. A área sob os picos em ~1455 e ~1545 cm⁻¹ foi utilizada para quantificar os sítios de Lewis e de Brønsted, respectivamente.

4.2.4 Análise estatística das características das zeólitas sintetizadas

O rendimento e as características texturais das zeólitas (volume de poros total, área superficial específica, volume microporoso, volume mesoporoso e fator hierárquico) foram analisados estatisticamente. Esses resultados são apresentados no formato média ± erro padrão. As análises estatísticas foram

realizadas no *software* GraphPad Prism 9.5.0 (GraphPad Software, EUA). Todas as análises estatísticas foram realizadas considerando um valor $p < 0,05$ significativo.

Para comparar rendimento das zeólitas com hidrochar (2RH-ZSM-5, 5RH-ZSM-5, 2BW-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5) com a zeólita sem hidrochar (TF-ZSM-5) foi utilizado o método ANOVA de duas vias e o teste de Šidák *post-hoc*. Para comparar a influência da etapa de calcinação nas características texturais das zeólitas sem hidrochar (TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5) foi realizado o teste t não-pareado. Para avaliar a influência da quantidade e do tipo de hidrochar no rendimento e nas características texturais da zeólita foi utilizado o método ANOVA de duas vias e o teste de Tukey *post-hoc*.

4.2.5 Testes catalíticos

As zeólitas sintetizadas foram testadas nas reações de craqueamento de hexano e de transformação do metanol em hidrocarbonetos (MTH). Para ambas as reações, foram testados uma zeólita sintetizada em cada uma das condições. A seguir são descritas as condições utilizadas em cada reação, assim como o cálculo da performance catalítica das zeólitas.

4.2.5.1 Reação de craqueamento de n-hexano

A reação de craqueamento do n-hexano foi conduzida em um reator tubular de quartzo de leito fixo. Primeiramente, a zeólita foi ativada *in situ* durante 1 h a 550 °C com vazão de nitrogênio (velocidade espacial de gás por hora (GHSV, do inglês *Gas Hourly Space Velocity*) de 10,5 h⁻¹). Em seguida, para iniciar a reação, o n-hexano foi carregado pelo fluxo de nitrogênio na mesma GHSV anterior. Amostras do produto em forma gasosa foram retiradas nos tempos de 3, 17 e 32 min e analisadas, imediatamente, em cromatógrafo gasoso modelo AutoSystem XL da marca Perkin Elmer (EUA) equipado com um detector de ionização de chama (FID). A conversão de n-hexano ($C\%_{hexano}$) e a seletividade de diferentes hidrocarbonetos ($S\%_y$) foram calculadas conforme as equações 4.8 e 4.9, onde $n^{entrada}$ e $n^{saída}$ são os mols injetados e coletados no reator, respectivamente, e y é o hidrocarboneto analisado (CH₄, C₃H₆, C₄H₁₀, C₄H₈, C₅ ou C₆₊)

$$C\%_{n\text{-hexano}} = 100 \times \frac{n_{n\text{-hexano}}^{\text{entrada}} - n_{n\text{-hexano}}^{\text{saída}}}{n_{n\text{-hexano}}^{\text{entrada}}} \quad \text{Equação 4.8}$$

$$S\%_y = 100 \times \frac{\sum n_y^{\text{saída}}}{C\%_{n\text{-hexano}}} \quad \text{Equação 4.9}$$

4.2.5.2 Reação de transformação do metanol em hidrocarbonetos (MTH)

A reação de transformação do metanol em hidrocarbonetos (MTH) foi conduzida em um reator tubular de quartzo de leito fixo. Primeiramente, a zeólita foi ativada *in situ* durante 1 h a 550 °C com vazão de argônio (20 mL min⁻¹). Em seguida, o reator foi resfriado até 450 °C e o fluxo de argônio passou a carrear o metanol a pressão atmosférica e uma velocidade espacial de massa por hora (WHSV, do inglês *Weight Hourly Space Velocity*) de 2 h⁻¹. Amostras do produto em forma gasosa foram retiradas em intervalos de 1 h e analisadas, imediatamente, em cromatógrafo gasoso modelo AutoSystem XL da marca Perkin Elmer (EUA) equipado com um detector de ionização de chama (FID). A conversão de metanol (C%_{metanol}) e a seletividade de diferentes hidrocarbonetos (S%_y) foram calculadas conforme as equações 4.10 e 4.11, onde n^{entrada} e $n^{\text{saída}}$ são os mols injetados e coletados no reator, respectivamente, e y é o hidrocarboneto analisado (DME, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, C₅ ou C₆₊)

$$C\%_{\text{metanol}} = 100 \times \frac{n_{\text{metanol}}^{\text{entrada}} - n_{\text{metanol}}^{\text{saída}}}{n_{\text{metanol}}^{\text{entrada}}} \quad \text{Equação 4.10}$$

$$S\%_y = 100 \times \frac{\sum n_y^{\text{saída}}}{C\%_{\text{metanol}}} \quad \text{Equação 4.11}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Primeiramente, são apresentadas as características das biomassas *in natura*, casca de arroz e resíduo de casca de acácia negra. Em seguida, é discutido a influência das condições de carbonização hidrotérmica dessas biomassas nas características dos hidrochars formados. Após esta análise inicial, são escolhidos os hidrochars que serão utilizados na síntese de zeólita ZSM-5. Por fim, é debatida a influência da adição de hidrochar nas características da zeólita formada.

5.1 BIOMASSAS *IN NATURA*

A caracterização das biomassas *in natura* é apresentada na Tabela 5.1. Ambas apresentaram um teor de umidade de 6 %. Trabalhos prévios apresentados na literatura reportaram teores de umidade entre 4 e 8 % para casca de arroz e cascas de árvores em geral (CAO, Xiaoyan, RO, et al., 2013, JIAN, ZHUANG, et al., 2018, KARNAOURI, ROVA, et al., 2016, LIU, Zhengang, ZHANG, 2009, NIZAMUDDIN, SIDDIQUI, et al., 2018).

Tabela 5.1 – Umidade, composição elementar (C, H, N, O) e composição bromatológica (celulose, hemicelulose, lignina) das biomassas lignocelulósicas casca de arroz e resíduo de casca de acácia negra.

	Casca de arroz	Resíduo de casca de acácia negra
Umidade (%)	6,0 ± 0,3 ^a	6,3 ± 0,2 ^a
Composição elementar		
C (%)	38,3 ± 0,9 ^b	44,4 ± 0,3 ^a
H (%)	5,0 ± 0,2 ^b	5,8 ± 0,1 ^a
N (%)	0,31 ± 0,01 ^b	1,4 ± 0,1 ^a
O (%)	56 ± 1 ^b	48,4 ± 0,4 ^a
Composição bromatológica		
Matéria seca (%)	92,15	91,72
Celulose (% , b.s.)	56,9 ± 0,5 ^b	38,7 ± 0,2 ^a
Hemicelulose (% , b.s.)	16,2 ± 0,9 ^b	10,6 ± 0,9 ^a
Lignina (% , b.s.)	19,6 ± 0,4 ^b	26,9 ± 0,2 ^a

Valores seguidos por letras diferentes nas linhas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) pelo teste t não-pareado.

O resíduo da casca de acácia negra apresentou teores de C, H e N maiores que a casca de arroz. De forma similar, na literatura, cascas de árvores são reportadas com teores de carbono superiores ao da casca de arroz. A casca de arroz apresenta teores de carbono entre 37 e 41 % (CHAKRABARTI, DICKE, et al., 2015, GAI, GUO, et al., 2016, JIAN, ZHUANG, et al., 2018, LIU, ZHANG, 2009, NAKASON, PANYAPINYOPOL, et al., 2018, WANG, GUO, et al., 2010, ZHANG, SU, et al., 2018); enquanto cascas de árvores, entre 43 e 55 % (GAO, ZHOU, et al., 2016, RODRIGUEZ CORREA, HEHR, et al., 2019, SULTANA, NOVERA, et al., 2022).

A casca de arroz apresentou maior teor de celulose (57 %), ao passo que a casca de acácia apresentou teores elevados tanto de celulose (39 %) quanto de lignina (27 %). Trabalhos anteriores reportados na literatura apresentaram teores mais baixos de celulose na casca de arroz, entre 33 e 35 % (JOHAR, AHMAD, et al., 2012, LIU, ZHANG, 2009, WANG, GUO, et al., 2010, 2011). Contudo, a composição da casca de arroz depende do local e condições nas quais o arroz foi cultivado (AKASAKI, SILVA, et al., 2012). A composição de cascas de árvores pode variar significativamente com a espécie. Por exemplo, casca de carvalho foi reportada com 30 % de celulose, 20 % de hemicelulose e 19 % de lignina (RODRÍGUEZ CORREA, STOLLOVSKY, et al., 2017). Enquanto isso, a casca de pinheiro é rica em lignina (45 %) e contém apenas 25 % de celulose e 15 % de hemicelulose (RODRÍGUEZ CORREA, STOLLOVSKY, et al., 2017).

A composição bromatológica das biomassas *in natura* influencia na extensão da carbonização hidrotérmica. Para se transformar em hidrochar, celulose, hemicelulose e lignina precisam sofrer diversas reações como apontado na Figura 3.9. É indicado na literatura que a celulose e a hemicelulose se decompõem em temperaturas menores que a lignina (ARORA, KUMAR, et al., 2009). Portanto, materiais com maior lignina precisam de condições mais severas de carbonização para que o resultado esperado seja atingido.

5.2 HIDROCHARS

Nas próximas seções são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a síntese e caracterização dos hidrochars de casca de arroz e casca de acácia negra exausta. Primeiramente, são discutidos o rendimento no processo

HTC e a composição elementar dos hidrochars obtidos. Na sequência, as características de funcionalidade, comportamento térmico, propriedades texturais e morfologia dos hidrochars são apresentadas e discutidas. Por fim, é argumentado a escolha dos hidrochar a serem utilizados na síntese de zeólitas como agentes modificadores.

5.2.1 Rendimento e composição elementar

Primeiramente, a influência do tratamento hidrotérmico no teor de carbono do sólido foi estudada, sendo realizada uma comparação entre biomassa *in natura* e hidrochar (análises estatísticas apresentadas no Apêndice I). Para a casca de acácia negra, todas as condições de tratamento testadas aumentaram o teor de carbono no sólido. Todavia, somente no tratamento de temperatura mais alta (220 °C), o teor de carbono no sólido derivado de casca de arroz (RH5 e RH6) aumentou. Portanto, a casca de arroz necessitou de uma temperatura mais elevada para uma carbonização bem-sucedida. É possível que o maior teor de celulose desse material (57 %) tenha influenciado nesse resultado, considerando que a hidrólise da celulose começa a 220 °C (BOBLETER, 1994).

Rendimento, umidade e composição elementar dos hidrochars derivados de casca de arroz e casca de acácia negra são apresentados na Tabela 5.2. Quanto mais severas foram as condições da carbonização, menor foi o rendimento. Com o aumento de temperatura e tempo de carbonização, mais reações de desoxigenação e conversão de matéria volátil ocorreram, aumentando as frações líquida e gasosa (KANG, LI, et al., 2012). Temperatura, tempo e a interação entre esses fatores influenciaram o rendimento dos hidrochars derivados de casca de arroz ($p < 0,0001$, $p = 0,0002$ e $p = 0,0117$ para temperatura, tempo e interação, respectivamente) e de casca de acácia ($p < 0,0001$ para cada fator e a interação).

Tabela 5.2 – Rendimento, umidade, e teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nos hidrochars de casca de arroz e casca de acácia negra exausta.

Amostra	Rendimento (%)	Umidade (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
RH1	79 ± 2 ^a	4,2 ± 0,5 ^a	37,9 ± 0,8 ^a	4,61 ± 0,07 ^a	0,30 ± 0,04 ^a	57,2 ± 0,8 ^a
RH2	76 ± 1 ^{a,b}	4,0 ± 0,4 ^{a,b}	39,4 ± 0,7 ^{a,b}	4,4 ± 0,1 ^a	0,31 ± 0,04 ^a	55,9 ± 0,8 ^a
RH3	73,2 ± 0,8 ^{a,b}	3,5 ± 0,5 ^{a,b}	38,8 ± 0,5 ^{a,b}	4,3 ± 0,2 ^{a,b}	0,29 ± 0,01 ^a	56,6 ± 0,7 ^a
RH4	69 ± 3 ^b	3,0 ± 0,4 ^{a,b}	41 ± 2 ^b	3,9 ± 0,3 ^b	0,32 ± 0,02 ^a	55 ± 2 ^a
RH5	69 ± 2 ^b	3,0 ± 0,3 ^{a,b}	41 ± 1 ^b	4,4 ± 0,3 ^a	0,29 ± 0,02 ^a	54 ± 1 ^a
RH6	55,4 ± 0,6 ^c	2,2 ± 0,3 ^{a,b}	50 ± 1 ^c	3,4 ± 0,1 ^c	0,45 ± 0,03 ^b	45,7 ± 0,9 ^b
BW1	74,7 ± 0,3 ^a	3,4 ± 0,3 ^a	48 ± 1 ^a	5,7 ± 0,1 ^a	1,3 ± 0,2 ^a	45 ± 1 ^a
BW2	74,2 ± 0,5 ^a	3,4 ± 0,3 ^a	50 ± 1 ^{a,b}	5,5 ± 0,2 ^{a,b}	1,09 ± 0,09 ^a	44 ± 1 ^{a,b}
BW3	72,2 ± 0,3 ^a	3,3 ± 0,3 ^a	47,4 ± 0,3 ^a	5,8 ± 0,2 ^a	1,1 ± 0,1 ^a	45,7 ± 0,1 ^a
BW4	70 ± 2 ^a	3,1 ± 0,3 ^a	52,5 ± 0,5 ^b	5,2 ± 0,3 ^{a,b}	1,2 ± 0,1 ^a	41,1 ± 0,3 ^b
BW5	70 ± 1 ^a	2,9 ± 0,2 ^a	52 ± 1 ^b	5,43 ± 0,08 ^{a,b}	1,2 ± 0,1 ^a	42 ± 1 ^b
BW6	54 ± 1 ^b	2,4 ± 0,2 ^a	59,5 ± 0,7 ^c	4,9 ± 0,3 ^b	1,76 ± 0,08 ^b	33,8 ± 0,7 ^c

Valores seguidos por letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey (análise realizada entre RH1 – RH6 e entre BW1 – BW6 separadamente).

Por outro lado, o teor de carbono no sólido aumentou quando as condições de carbonização foram mais severas. Para ambas as biomassas, o tratamento a 220 °C por 15 h formou o hidrochar com maior teor de carbono. Nas condições testadas, ao menos 72 % de carbono foi recuperado nos hidrochars. O carbono “perdido” foi liberado nas frações líquida e gasosa (BERGE, RO, et al., 2011). Temperatura e tempo de carbonização e a interação entre esses fatores influenciaram o teor de carbono no hidrochar derivado de casca de arroz ($p < 0,0001$ para cada fator e a interação) e de resíduo de casca de acácia negra ($p < 0,0001$ para cada fator e a interação).

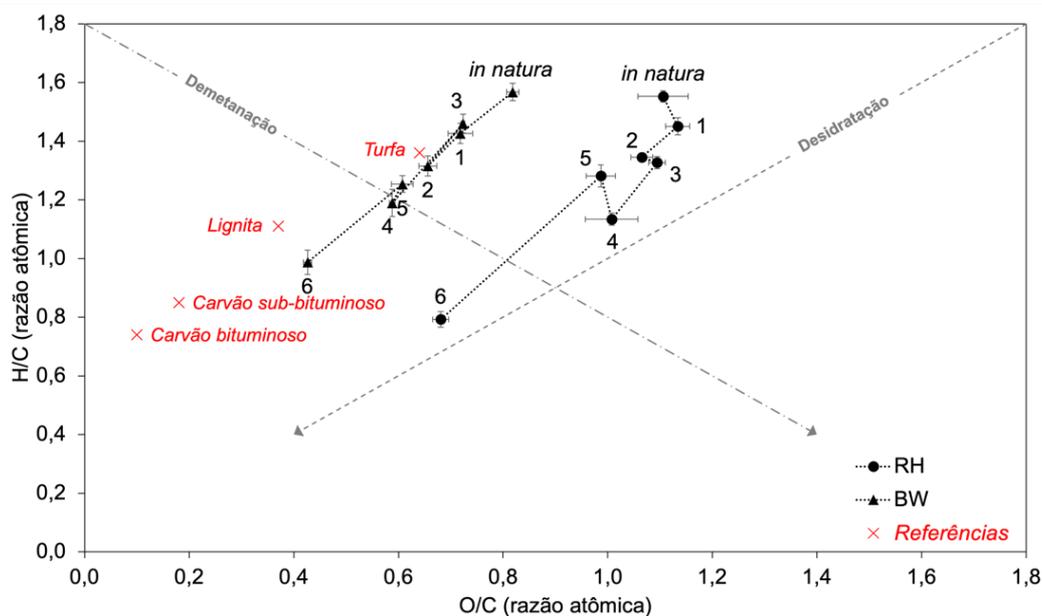
O tempo e a interação entre tempo e temperatura não tiveram influência no teor de umidade dos sólidos. Apenas a temperatura foi significativa para essa propriedade dos hidrochars derivados de casca de arroz ($p = 0,0057$) e casca de acácia negra ($p = 0,0462$). Os materiais apresentaram um baixo teor de umidade, entre 2 e 4 %, menor que aquele das biomassas precursoras (6 %). Outros estudos reportados na literatura também apresentaram redução no teor de umidade dos sólidos após a carbonização hidrotérmica (NIZAMUDDIN,

SIDDIQUI, et al., 2018, SUTEERAWATTANANONDA, KONGKAEW, et al., 2018).

Os teores de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nos hidrochars derivados de casca de arroz e casca de acácia negra também foram influenciados pelas condições da carbonização hidrotérmica. Os teores de hidrogênio e oxigênio decresceram quanto mais severas foram as condições de carbonização. Isso está relacionado à ocorrência de reações de desidratação e descarboxilação durante a carbonização hidrotérmica (FUNKE, ZIEGLER, 2010). O oposto aconteceu com o teor de nitrogênio, que atingiu seu maior valor quando a temperatura e o tempo foram os máximos testados (220 °C e 15 h, respectivamente). Como o nitrogênio está contido nas moléculas de lignina, que provavelmente restaram após a carbonização, este elemento foi concentrado na fase sólida (SHUPE, CATALLO, 2006).

As biomassas *in natura* e os hidrochars foram representados em um diagrama de Van Krevelen (KREVELEN, 1950) apresentado na Figura 5.1. As razões atômicas O/C e H/C decresceram quase linearmente com o aumento da temperatura e do tempo de carbonização, indicando a ocorrência de reações de desidratação. Os hidrochars de casca de acácia negra apresentaram razões atômicas O/C menores que aquelas de hidrochars de casca de arroz, provavelmente por partirem de um menor teor inicial de oxigênio. Por outro lado, os hidrochars de casca de arroz apresentaram uma menor razão H/C, o que indica uma maior perda de grupos hidroxila durante a carbonização hidrotérmica da casca de arroz.

Figura 5.1 – Diagrama de Van Krevelen apresentando os hidrochars sintetizados neste trabalho, as biomassas *in natura* (casca de arroz e casca de acácia negra exausta) e os caminhos de reação para demetanação e desidratação. Valores de referência para carvão bituminoso e sub-bituminoso foram obtidos de Park and Jang (2011) (PARK, JANG, 2011), para lignito de Liu et. al (2013) (LIU, Zhengang, QUEK, et al., 2013) e para turfa de Moore et. al (2018) (MOORE, LARGE, et al., 2018).

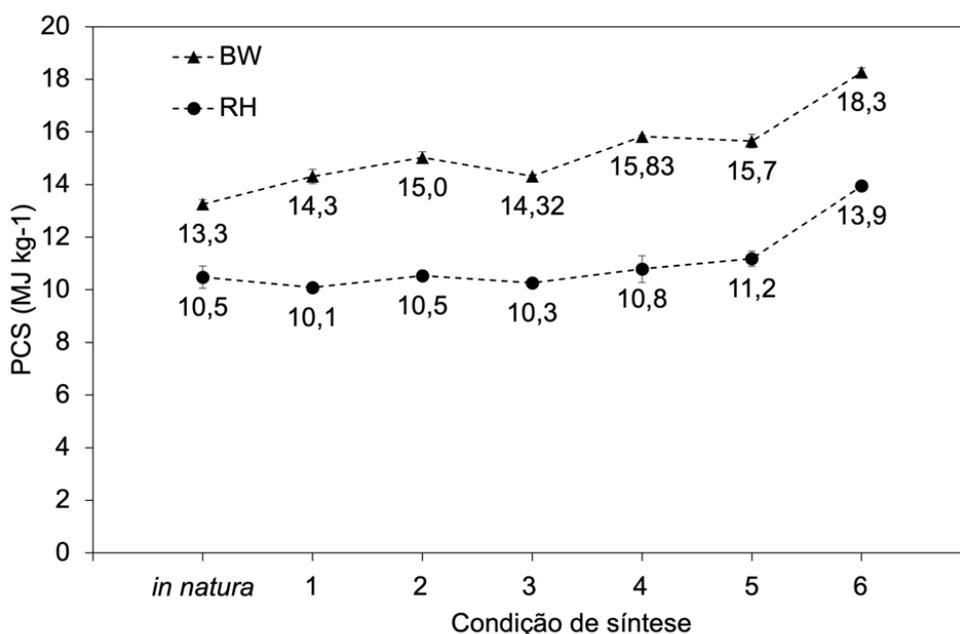


De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.1, existe um caminho claro de desidratação durante a carbonização hidrotérmica da casca de acácia negra. As razões atômicas O/C e H/C diminuem, significando a perda de hidrogênio e oxigênio na forma de água. Contudo, no tratamento da casca de arroz, alguns passos escapam essa relação devido a reações secundárias como descarboxilação e demetanação. Por exemplo, da casca de arroz *in natura* para RH1, a razão atômica O/C aumentou enquanto a razão atômica H/C diminuiu, indicando uma possível demetanação.

Pela análise do diagrama de Van Krevelen, observou-se que o tempo e a temperatura de carbonização hidrotérmica influenciaram as razões atômicas O/C e H/C. Por exemplo, BW1 e BW2, os quais foram sintetizados na mesma temperatura, mas com tempos de carbonização diferentes, estão distantes no diagrama. Contudo, a temperatura teve aparentemente menos influência, uma vez que BW1 e BW3, os quais foram sintetizados em temperaturas diferentes, mas com mesmo tempo de residência, estão mais próximos no diagrama.

O hidrochar BW6 (220 °C, 15 h) foi o que mais se aproximou das características do carvão. Conseqüentemente, este hidrochar apresentou o maior valor predito de poder calorífico superior (PCS): 22 MJ kg⁻¹. Na Figura 5.2 são representados graficamente os valores de PCS preditos para os materiais. De maneira geral, a carbonização hidrotérmica melhorou o PCS do material sólido resultante. Esse efeito foi mais pronunciado para o tratamento na casca de acácia, para a qual todas as condições de tratamento resultaram em um aumento no PCS em comparação com a biomassa *in natura*. Por outro lado, para a casca de arroz, somente a condição mais severa (RH6, 220 °C, 15 h) apresentou PCS maior que a biomassa *in natura*. Supõe-se que o hidrochar com maior poder calorífico seja mais facilmente carbonizado.

Figura 5.2 – Poder calorífico superior (PCS) expresso em MJ kg⁻¹, calculado através da equação proposta por Jenkins e Ebeling (1985), para os hidrochars e as biomassas precursoras.



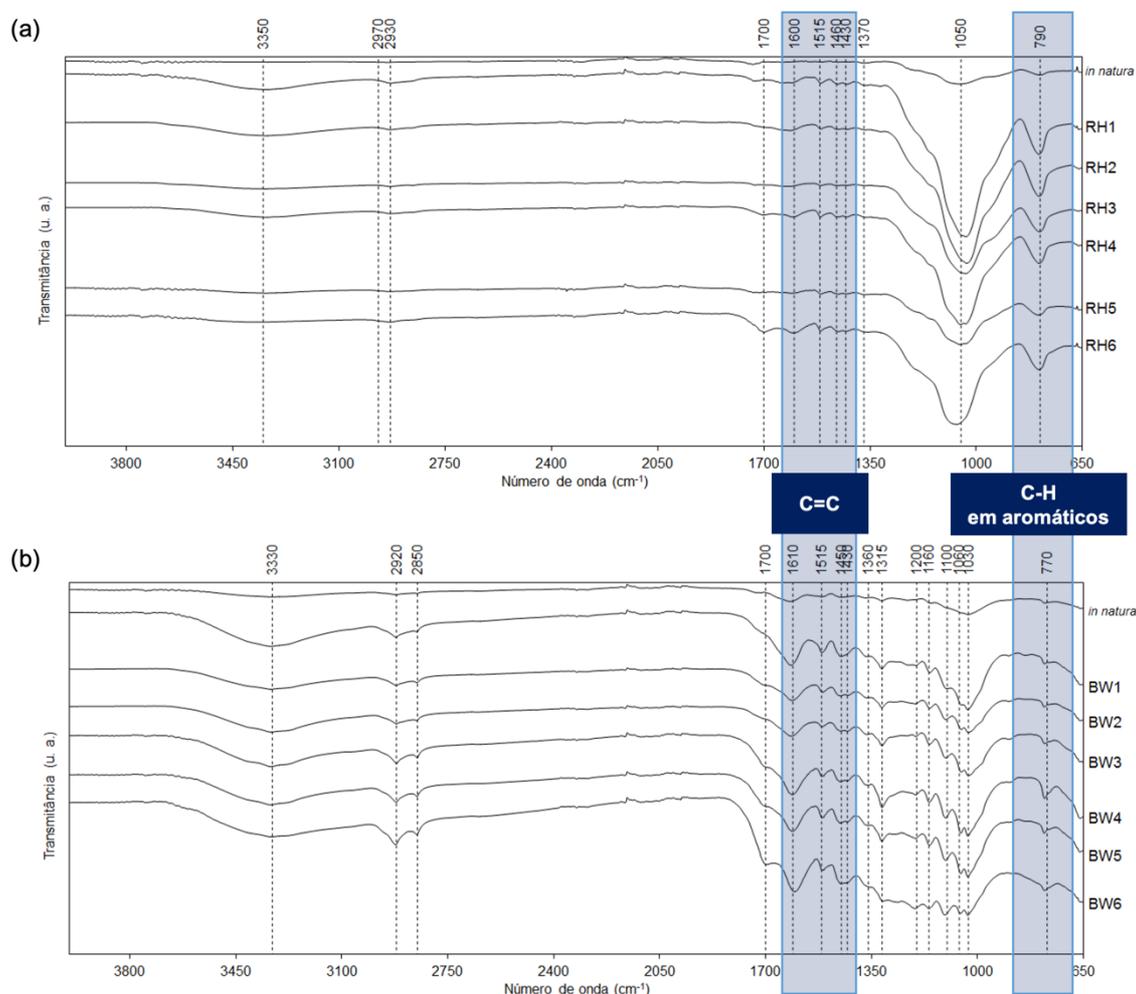
A casca de acácia negra e seus hidrochars apresentaram PCS mais elevado que os hidrochars de casca de arroz por consequência da baixa razão O/C dos primeiros. Similarmente, foi reportado que biomassas lenhosas têm maior PCS do que a casca de arroz (LIU, QUEK, et al., 2014). Na literatura, hidrochars derivados de cascas de árvores tiveram PCS calculado entre 18 e 29 MJ kg⁻¹ (GAO, ZHOU, et al., 2016, RODRIGUEZ CORREA, HEHR, et al.,

2019, SULTANA, NOVERA, et al., 2022) e hidrochars de casca de arroz, entre 16 e 18 MJ kg⁻¹ (KALDERIS, KOTTI, et al., 2014, NIZAMUDDIN, SIDDIQUI, et al., 2018).

5.2.2 Grupos funcionais

Os espectros de FTIR para a casca de arroz, o resíduo de casca de acácia negra e os hidrochars destas biomassas são apresentados na Figura 5.3. Em ambos os resíduos, o tratamento de carbonização hidrotérmica aumentou a presença de grupos funcionais nos materiais.

Figura 5.3 – Espectros de FTIR para a casca de arroz e seus hidrochars (a) e para o resíduo de casca de acácia negra exausta e seus hidrochars (b).



A banda alargada entre 3300 e 3350 cm⁻¹, associada com o alongamento das ligações –OH ou –NH, aumentou após o tratamento hidrotérmico. Como

visto, a composição elementar dos materiais é pobre em nitrogênio (menor que 0,5% para a casca de arroz e 2 % para a casca de acácia). Portanto, é improvável que o aumento desta banda esteja associado a ligações –NH. Ainda, o diagrama de Van Krevelen (Figura 5.1) indicou que a carbonização gerou desidratação do material sólido, ou seja, perda de ligações –OH, ao contrário do que indica a análise de FTIR. Trabalhos reportados na literatura identificaram de fato bandas referentes a ligações –OH menos intensas quando comparadas às biomassas *in natura* (GAO, ZHOU, et al., 2016).

A banda em 1700 cm^{-1} indica a existência de ligações C=O. Esse tipo de ligação é encontrado somente na lignina, o que explica a menor intensidade dessa banda para as biomassas *in natura*. Portanto, o aumento na intensidade dessa banda para os hidrochars (particularmente, para RH6 e BW6) sugere que essa ligação se formou durante a carbonização. Novamente, esse resultado não está de acordo com a ocorrência de reações de descarboxilação como observado no diagrama de Van Krevelen (Figura 5.1).

Contudo, um estudo anterior mostrou que o teor total de grupos funcionais oxigenados foi maior para hidrochars derivados de madeira de pinho e casca de arroz do que os materiais precursores (LIU, ZHANG, 2009). Alguns autores também identificaram um aumento nas bandas correspondentes a grupos carboxílicos, carbonila e álcool no material sólido após a carbonização hidrotérmica (DING, MA, et al., 2016, LIU, ZHANG, et al., 2010). Sendo assim, apesar de reações de desidratação e descarboxilação terem acontecido, esses grupos funcionais foram mais acentuados no sólido após a carbonização hidrotérmica.

As duas bandas por volta de 2900 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento de ligações C–H. As bandas entre 1100 e 1200 cm^{-1} apareceram para hidrochars derivados de casca de acácia e se relacionam com ligações C–O e C–O–C. Estas ligações podem ter surgido durante a desidratação de álcoois presentes na biomassa lignocelulósica que formaram éteres e ésteres. Além disso, já foi proposto que essas bandas são maiores após a carbonização hidrotérmica devido a retirada de material amorfo do sólido durante esse tratamento (NAKASON, PANYAPINYOPOL, et al., 2018).

A presença de ligações C=C de anéis aromáticos é evidenciada pelas bandas entre 1600 e 1450 cm^{-1} . Elas podem ser observadas na casca de acácia

in natura, devido provavelmente à presença de anéis aromáticos que compõe a lignina, e aparecem mais intensas para os hidrochars. Similarmente, a banda em 780 cm^{-1} , que está relacionada a ligações C–H em anéis aromáticos, é mais intensa para os hidrochars do que para os materiais precursores. Resultado similar já foi observado na literatura (GAO, ZHOU, et al., 2016)., indicando a aromatização do material sólido durante a carbonização hidrotérmica.

Os hidrochars derivados de casca de arroz mostraram bandas mais intensas na região de 750 cm^{-1} provavelmente por essa banda estar associada a presença de ligações Si–O–Si. A presença de silício nesse material também é evidenciada por uma intensa banda em 1050 cm^{-1} . Essa banda corresponde usualmente ao estiramento de ligações C–O, mas também já foi associada ao estiramento Si–O–Si. Considerando o alto teor de silício em cascas de arroz, essas bandas são provavelmente o resultado da soma destas ligações.

Considerando os resultados obtidos de rendimento, composição elementar e funcionalidade, foram escolhidos hidrochars de maior interesse para conduzir as próximas análises. Como a próxima etapa deste trabalho consiste no uso dos hidrochars como agentes modificadores de zeólitas, foram escolhidos os hidrochars com maior teor de carbono. Sendo assim, as análises de TGA, adsorção-dessorção de N_2 e MEV foram realizadas somente para os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6.

5.2.3 Comportamento térmico

As curvas de TGA e DTG são apresentadas na Figura 5.4 para as biomassas *in natura* e os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6. A partir desses resultados, o teor de cinzas foi estimado e está apresentado na Tabela 5.3. A carbonização hidrotérmica não influenciou no teor de cinzas dos sólidos. Observou-se que a casca de arroz apresentou maior teor de cinzas do que a casca de acácia negra exausta, provavelmente devido ao maior teor de sílica no primeiro material (NAKASON, PANYAPINYOPOL, et al., 2018).

Figura 5.4 – Curvas de TGA e DTG para a casca de acácia negra exausta (BW) e seus hidrochars BW4, BW5 e BW6 (a,b) e para a casca de arroz (RH) e seus hidrochars RH5 e RH6 (c,d).

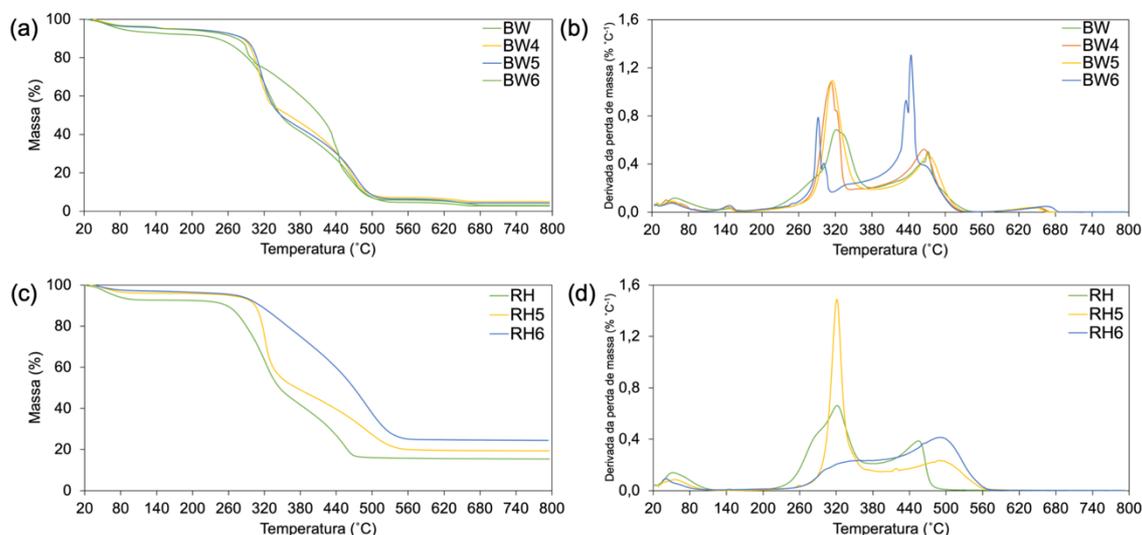


Tabela 5.3 – Teores de cinzas estimado por TGA para casca de arroz, casca de acácia negra exausta e os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6.

Amostra	Teor de cinzas (%)
Casca de arroz	16 ± 1 ^a
RH5	18 ± 2 ^a
RH6	18 ± 7 ^a
Casca de acácia negra exausta	3,0 ± 0,5 ^a
BW4	4 ± 1 ^a
BW5	4,4 ± 0,4 ^a
BW6	2,8 ± 0,8 ^a

Valores seguidos por letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey (análise realizada entre RH e seus derivados e entre BW e seus derivados separadamente).

Através dos resultados de DTG (Figura 5.4d), três principais períodos de decomposição podem ser identificados para a casca de arroz e seus hidrochars. Até 110 °C o material perdeu umidade (KALDERIS, KOTTI, et al., 2014). O segundo pico de perda de massa ocorreu em 320 °C e possui um ombro em 290 °C, correspondendo à combustão de celulose e hemicelulose, respectivamente (ARORA, KUMAR, et al., 2009, NAKASON, PANYAPINYOPOL, et al., 2018). Este ombro desaparece após a carbonização hidrotérmica, indicando a decomposição completa da hemicelulose durante a

carbonização (GAO, ZHOU, et al., 2016, LIAMSAKUL, ZEMANN, et al., 1994). A terceira e última região de perda de massa foi centrada entre 460 e 480 °C e está ligada à combustão da lignina e à decomposição do char (ARORA, KUMAR, et al., 2009).

Por outro lado, a casca de acácia negra e seus hidrochars apresentaram cinco perdas de massa pelo DTG (Figura 5.4b). Similar à casca de arroz, a primeira perda ocorreu até 110 °C e está ligada à evaporação de água (BEJENARI, DINU, et al., 2021, GAO, ZHOU, et al., 2016). Em 140 °C ocorreu uma decomposição provavelmente relacionada a compostos voláteis. Entre 290 e 330 °C, ocorreu a combustão da celulose (GAO, ZHOU, et al., 2016). Para a biomassa *in natura*, esse pico apresentou um ombro em 280 °C relacionado à presença de hemicelulose o qual desapareceu para os hidrochars sugerindo a decomposição deste polímero durante a carbonização hidrotérmica (ARORA, KUMAR, et al., 2009, GAO, ZHOU, et al., 2016, LIAMSAKUL, ZEMANN, et al., 1994). O pico centrado entre 440 e 470 °C está relacionado com a degradação da lignina e do char (GAO, ZHOU, et al., 2016). Por último, o pico em 650 °C não tem correlação conhecida, como já reportado na literatura (TAFLICK, SCHWENDLER, et al., 2017).

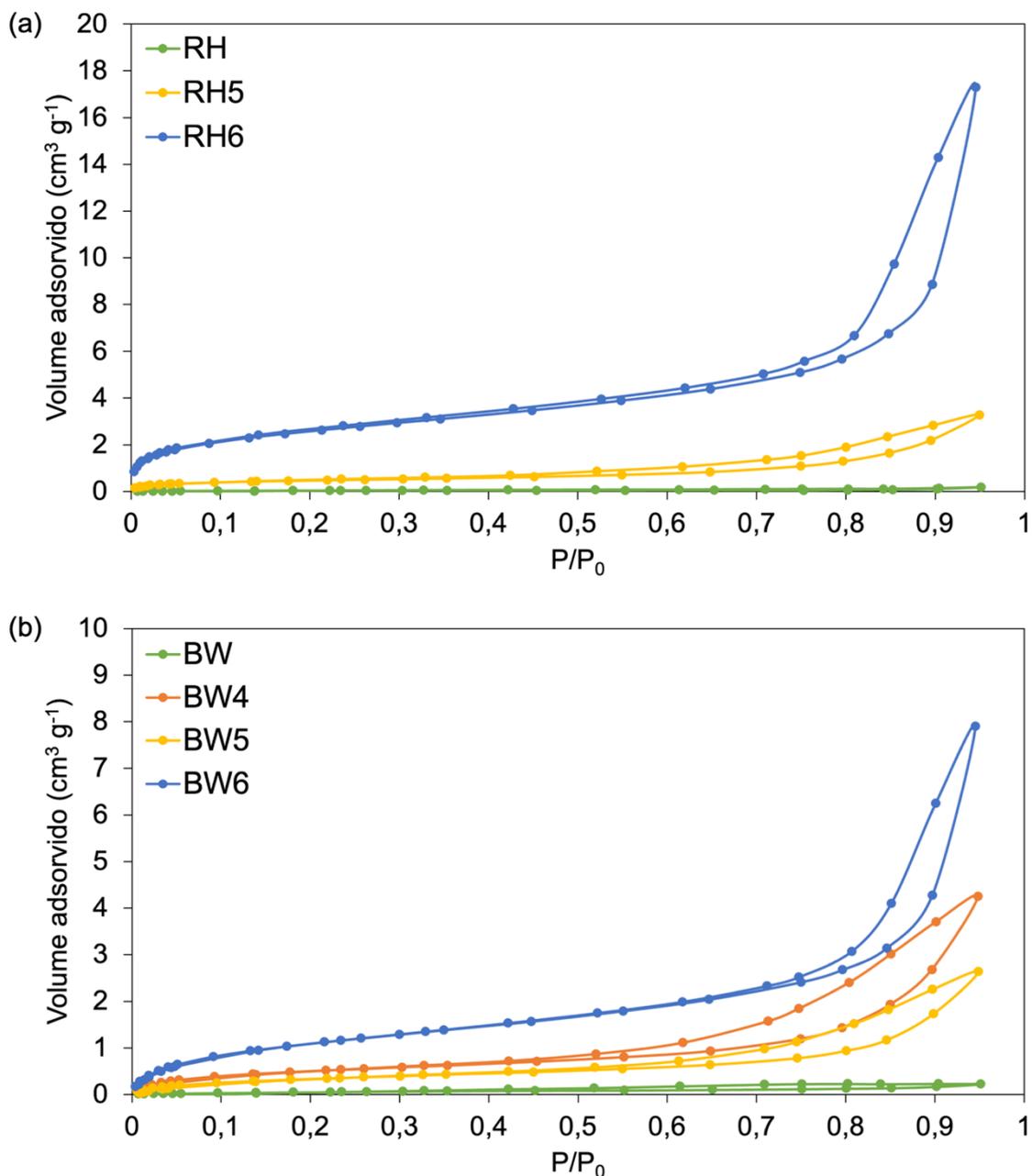
A intensidade dos picos no DTG mudou da biomassa *in natura* para os hidrochars. Primeiramente, os picos de degradação da celulose e hemicelulose são mais proeminentes, inclusive crescendo para os hidrochars sintetizados a 200 °C ou durante 5 h. Porém, os hidrochars sintetizados a 220 °C por 15 h (RH6 e BW6) possuem o pico de degradação da lignina e char mais intenso. Isso demonstra que a celulose não foi completamente decomposta durante a carbonização hidrotérmica (KALDERIS, KOTTI, et al., 2014, LIAMSAKUL, ZEMANN, et al., 1994). Além disso, isso prova que o char, especificamente, o hidrochar, foi formado durante a carbonização hidrotérmica.

5.2.4 Propriedades texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6 e as biomassas *in natura* são apresentadas na Figura 5.5. Como pode ser observado nas isotermas, as biomassas *in natura* não apresentaram capacidade de adsorção de nitrogênio significativa. A carbonização hidrotérmica melhorou as propriedades texturais desses materiais.

Todos os hidrochars apresentaram isothermas do tipo IV com histerese, indicando a natureza mesoporosa desses sólidos (SING, EVERETT, et al., 1985).

Figura 5.5 – Isothermas de adsorção-dessorção da casca de arroz e seus hidrochars RH5 e RH6 (a) e da casca de acácia negra e seus hidrochars BW4, BW5 e BW6 (b).



As propriedades texturais dos hidrochars são apresentadas na Tabela 5.4. Apesar das condições de tratamento usadas em RH5, BW4 e BW5 terem levado à formação de poros, somente a condição mais severa (220 °C e 15 h em RH6 e BW6) levou a uma área superficial específica S_{BET} maior que 10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (46 e

16 m² g⁻¹ para RH6 e BW6, respectivamente). A área superficial específica obtida para RH6 é maior do que usualmente foi reportado na literatura para hidrochars derivados de casca de arroz (entre 2 e 30 m² g⁻¹) (GAI, GUO, et al., 2016, JIAN, ZHUANG, et al., 2018, KALDERIS, KOTTI, et al., 2014, LI, LI, 2019, WEIDEMANN, NIINIPUU, et al., 2018). Um estudo anterior examinou a área superficial específica de hidrochars derivados de casca de pinheiro e reportou um valor de 11 m² g⁻¹ (RODRIGUEZ CORREA, HEHR, et al., 2019), um valor similar ao que foi encontrado no presente trabalho.

Tabela 5.4 – Propriedades texturais, área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_{tot}) para casca de arroz, casca de acácia negra exausta e os hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{tot} (cm ³ g ⁻¹)
Casca de arroz	-	-
RH5	8,6 ± 0,4 ^a	0,025 ± 0,002 ^a
RH6	45,7 ± 0,7 ^b	0,129 ± 0,008 ^b
Casca de acácia negra exausta	-	-
BW4	8 ± 1 ^a	0,033 ± 0,003 ^a
BW5	5,8 ± 0,8 ^a	0,061 ± 0,001 ^b
BW6	16 ± 3 ^b	0,063 ± 0,002 ^b

Valores seguidos por letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey (análise realizada entre RH1 – RH6 e entre BW1 – BW6 separadamente).

Similarmente, o volume total de poros também aumentou no material sólido devido à carbonização hidrotérmica. O volume total de poros V_{tot} aumentou cinco vezes para hidrochars derivados de casca de arroz à 220 °C quando o tempo de residência aumentou de 5 para 15 h. Enquanto isso, para os hidrochars de casca de acácia negra, um aumento no tempo de carbonização hidrotérmica não foi significativo para o volume total de poros. Contudo, o aumento de temperatura de carbonização de 200 para 220 °C num tempo de síntese de 15 h, dobrou o V_{tot} . O aumento na S_{BET} de BW5 para BW6 não foi acompanhado por um aumento no volume total de poros. Isso sugere que a superfície das partículas de BW6 é mais rugosa que a superfície de BW5. Comportamento similar foi observado para hidrochars de casca de arroz e de

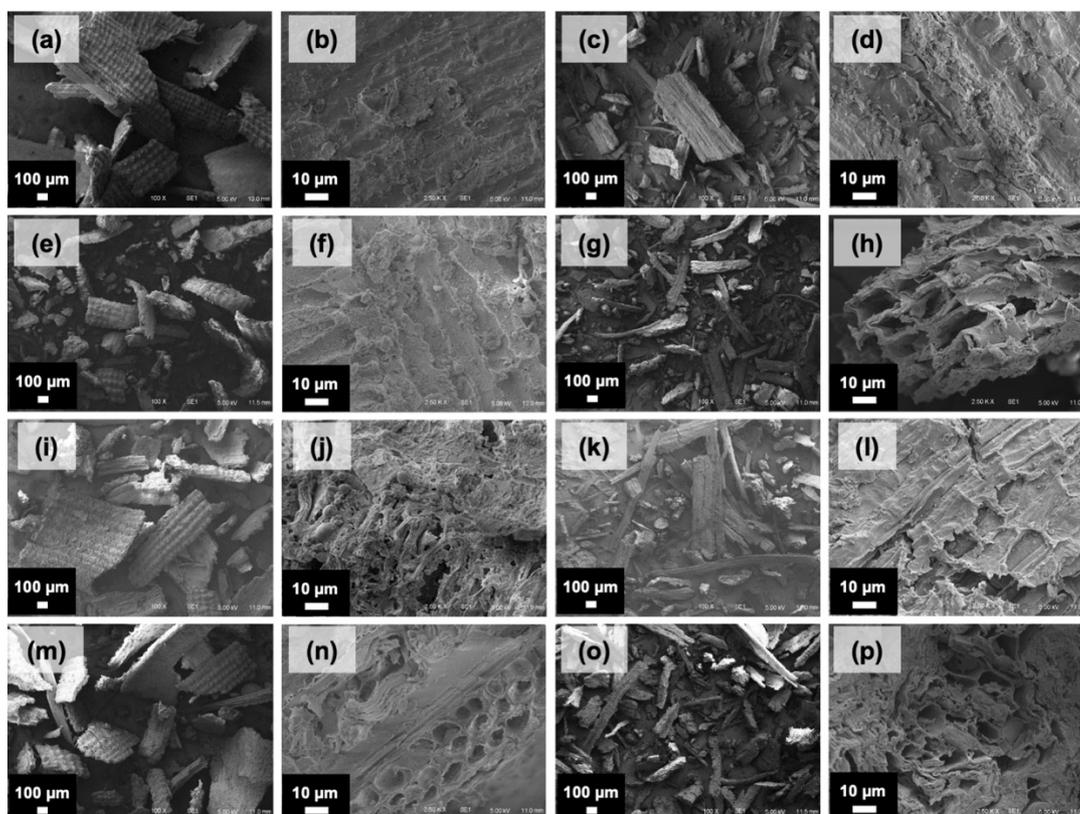
avelã sintetizados em 200 e 250 °C, respectivamente (KALDERIS, KOTTI, et al., 2014, UNUR, 2013).

O hidrochar RH6 apresentou uma área superficial específica S_{BET} maior que BW6. O teor de cinzas na casca de arroz pode ter desempenhado um papel de *template* para a formação de porosidade no sólido. Anteriormente, já foi reportado na literatura que biomassas com alto teor de cinzas formaram carvões porosos hierárquicos, enquanto carvões microporosos derivaram de biomassas com baixo teor de cinzas (PENG, LIANG, et al., 2019).

5.2.5 Morfologia

Imagens de MEV das biomassas *in natura* e dos hidrochars RH5, RH6, BW4, BW5 e BW6 são apresentados na Figura 5.6. De maneira geral, a morfologia das partículas das biomassas é conservada após a carbonização hidrotérmica. Contudo, é possível observar a formação de poros na superfície do sólido conforme a temperatura e o tempo de residência da carbonização aumentaram.

Figura 5.6 – Imagens de MEV da casca de arroz (a,b) e hidrochars RH4 (e,f), RH5 (i,j) e RH6 (m,n), e casca de acácia negra exausta (c,d) e hidrochars BW4 (g,h), BW5 (k,l) e BW6 (o,p) nas magnificações de 100x e 2,500x com voltagem de aceleração de 5 kV.



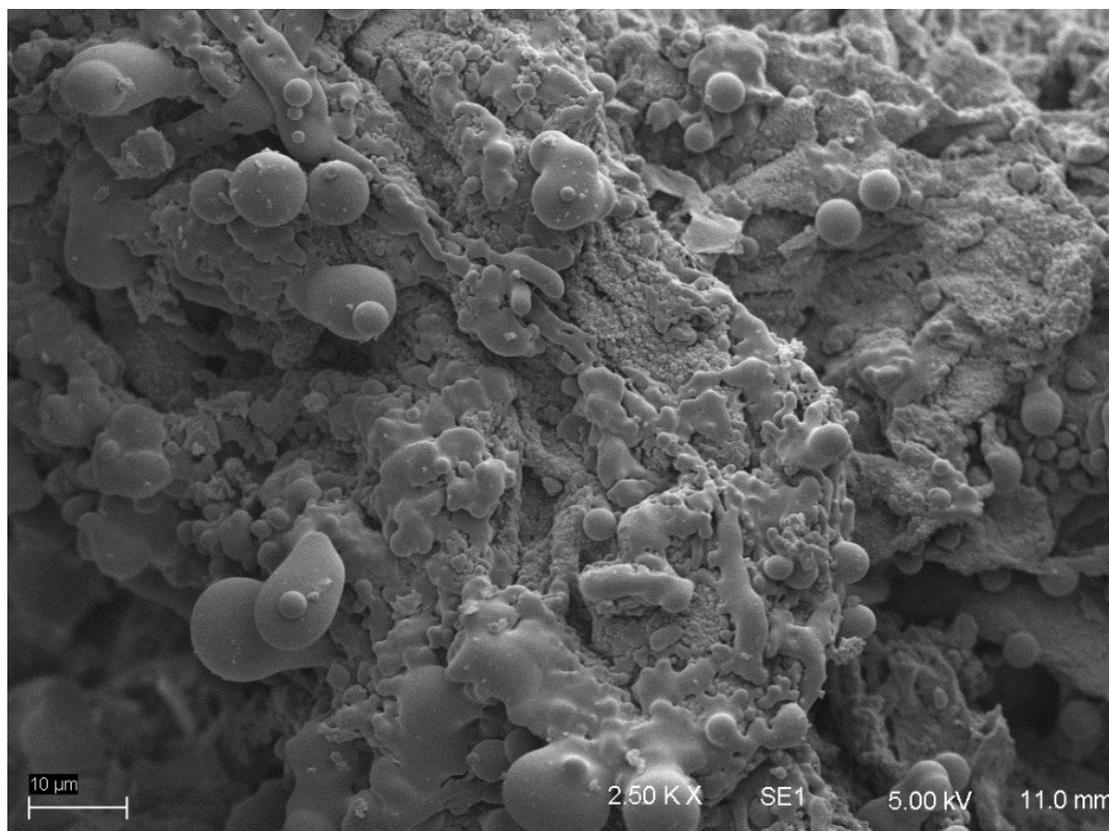
O estabelecimento de pequenos poros similares aos encontrados neste trabalho também foram reportados previamente na literatura para hidrochars derivados de casca de arroz (FAN, WU, et al., 2020). Estes autores sugeriram que o esqueleto de lignina da casca de arroz é exposto devido ao processo de acidificação que acontece durante a carbonização hidrotérmica. A estrutura remanescente de lignina também pode estar relacionada a maior área superficial apresentada por hidrochars derivados de casca de arroz em comparação aos de casca de acácia (RODRIGUEZ CORREA, HEHR, et al., 2019).

Em relação ao material da casca acácia negra exausta, uma morfologia análoga de forma poligonal alongada foi reportada previamente na literatura para outras cascas de árvores (KARNAOURI, ROVA, et al., 2016, SUN, ZHENG, et al., 2018). Essa estrutura consiste no periderme da casca, que é formado por camadas de cortiça (KARNAOURI, ROVA, et al., 2016, SUN, ZHENG, et al., 2018). Após a carbonização hidrotérmica, essa morfologia é parcialmente destruída principalmente devido à decomposição da celulose e da hemicelulose

(GAO, ZHOU, et al., 2016, KARNAOURI, ROVA, et al., 2016, SUN, ZHENG, et al., 2018). Porém, é possível observar que estas camadas não foram completamente destruídas quando esse resultado é comparado a um estudo anterior utilizando pinheiro alemão como precursor (SUN, ZHENG, et al., 2018). Esse fator também pode ter sido relevante para o menor valor de área superficial encontrada nos hidrochars de casca de acácia.

Pequenas esferas também puderam ser observadas na superfície dos hidrochars como as apresentadas na Figura 5.7. Microesferas análogas também foram identificadas em hidrochars derivados de casca de eucalipto (GAO, ZHOU, et al., 2016) e pó de madeira (KANG, LI, et al., 2012). Foi proposto que furfural (derivado de celulose e hemicelulose) polimeriza formando aglomerados de microesferas (KANG, LI, et al., 2012). Ambas as biomassas formaram microesferas após carbonização hidrotérmica mesmo na temperatura de 200 °C (hidrochars BW4 e RH4).

Figura 5.7 – Imagem de MEV do hidrochar BW4 (hidrochar derivado de casca de acácia negra exausta sintetizado a 200 °C por 15 h) evidenciando a presença de microesferas.



5.2.6 Seleção dos hidrochars para uso como agente modificador na síntese de zeólitas

Através dos resultados de caracterização das biomassas *in natura* (casca de arroz e casca de acácia negra) e seus hidrochars, pode-se observar que a carbonização hidrotérmica aumentou o teor de carbono, melhorou as características texturais e aumentou a quantidade de grupos funcionais nos materiais sólidos. Temperaturas mais altas e tempos de residência mais longos levaram à formação sólidos mais ricos em carbono, porém diminuíram o rendimento do processo. Porosidade foi criada no material sólido durante o tratamento, aumentando a área superficial específica e o volume total de poros do sólido. Os hidrochars sintetizados também se mostram ricos em grupos funcionais oxigenados e anéis aromáticos.

Considerando a continuidade deste trabalho, foram escolhidos os hidrochars RH6 e BW6 (sintetizados nas condições de 220 °C e 15 h) para aplicação como agentes modificadores. Apesar de um rendimento 30 % inferior àquele obtido na condição de síntese mais branda, estes hidrochars apresentaram o maior teor de carbono e a maior porosidade dentre os sólidos estudados. Além disso, os resultados de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de termogravimetria (TGA e DTG) mostraram que essa condição foi a que trouxe maior transformação do sólido em char. Tendo em vista o que foi apresentado na revisão bibliográfica, acredita-se que estes materiais têm potencial como modificadores de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas, visando sua aplicação em catálise.

5.3 ZEÓLITAS

Nas próximas seções são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a síntese e caracterização das zeólitas utilizando os hidrochars selecionados (RH6 e BW6). Primeiramente, são discutidos o rendimento, a composição cristalográfica e as propriedades texturais das zeólitas sintetizadas. Na sequência, as características de composição química, morfologia e acidez dos materiais sintetizados são apresentadas e discutidas. Por fim, é discutido o mecanismo de influência dos hidrochar na síntese da zeólita.

5.3.1 Rendimento

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores de rendimento em relação ao silício residual encontrado nos líquidos de síntese ($R\%_{zeólita,residual}$) e em relação ao silício recuperado na zeólita (determinado por FRX) ($R\%_{zeólita,recuperado}$). A adição de hidrochar na síntese da zeólita não prejudicou o rendimento da síntese. A análise estatística realizada mostrou que o rendimento $R\%_{zeólita,residual}$ das zeólitas com hidrochar não foi diferente da zeólita sem hidrochar com valor de p entre 0,9534 (para 2RH-ZSM-5 e 5RH-ZSM-5) e 0,1781 (para 5BW-ZSM-5).

Tabela 5.5 – Rendimento da síntese da zeólita com base em silício residual no líquido de síntese e no silício recuperado na zeólita.

Amostra	$R\%_{zeólita,residual}$ (%)	$R\%_{zeólita,recuperado}$ (%)
TF-ZSM-5	87 ± 2^a	71
2RH-ZSM-5	$88,2 \pm 0,5^a$	71
5RH-ZSM-5	$88,5 \pm 0,4^a$	82
2BW-ZSM-5	89 ± 2^a	77
5BW-ZSM-5	$92,1 \pm 0,1^a$	85

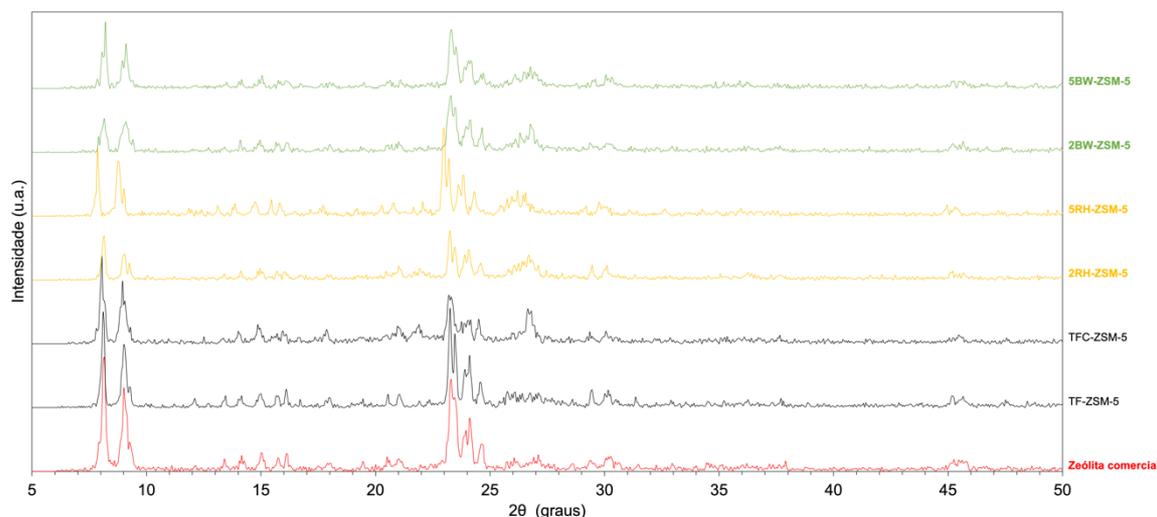
Valores seguidos por letras diferentes na coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$) pelo teste de Šidák.

A determinação do rendimento pelo silício recuperado na zeólita formada tende a ser um valor mais fidedigno e pode ser comparado com resultados da literatura. Usando bagaço de cana-de-açúcar e OSDA, Pereira et al. (2018) obtiveram rendimentos com base em silício entre 52 – 64 %.

5.3.2 Difração de raios X

Na Figura 5.8 estão apresentados os difratogramas de raios X das zeólitas sintetizadas.

Figura 5.8 – Difratomogramas de raios X das zeólitas sintetizadas.

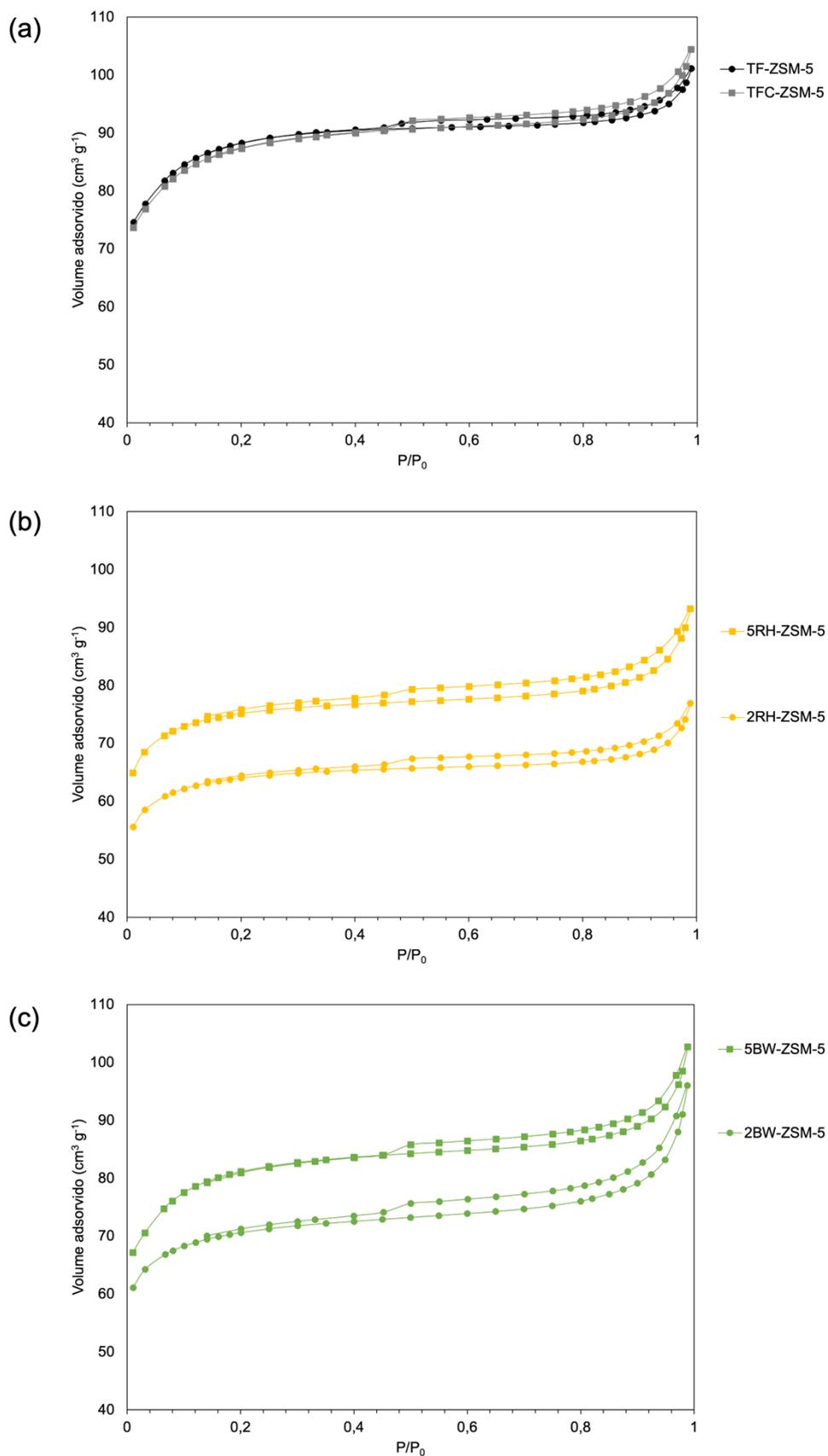


Todos os materiais sintetizados apresentam os picos característicos da zeólita ZSM-5 ($2\theta = 7,9^\circ; 8,9^\circ; 23,1^\circ; 24,0^\circ$) (TREACY, HIGGINS, 2001). A calcinação do material leva à formação de um pico por volta de 27° . O hidrochar adicionado em menor quantidade (2 %, amostras intituladas 2RH-ZSM-5 e 2BW-ZSM-5) diminui a intensidade dos picos quando comparados com os materiais de referência (zeólita comercial, TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5). Já a adição de hidrochar em maior quantidade (5 %, 5RH-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5) afeta menos a cristalinidade.

5.3.3 Área superficial específica BET

Na Figura 5.9 estão apresentadas as isotermas de adsorção de N_2 das zeólitas sintetizadas. Todos os materiais preparados apresentam isotermas do tipo IV com histerese H4, o que indica a presença de micro e mesoporos. Observa-se que a etapa de calcinação para a zeólita sem hidrochar não altera o perfil da isoterma (Figura 5.9a). Para ambas as zeólitas sintetizadas com hidrochar, uma maior quantidade do agente levou a um maior volume de N_2 adsorvido (Figura 5.9b e Figura 5.9c).

Figura 5.9 – Isotermas de adsorção de N₂ das zeólitas sintetizadas sem hidrochar (a), com hidrochar de casca de arroz (b) e com hidrochar de casca de acácia negra exausta (c).



Na Tabela 5.6 são apresentadas as propriedades texturais (área superficial específica, área externa, volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos e fator hierárquico) das zeólitas sintetizadas, calculados com base nas isotermas (Figura 5.9). Como observado nas isotermas, a etapa adicional de calcinação na zeólita sem hidrochar não alterou as propriedades texturais do material (vide Apêndice II para as análises estatísticas).

Tabela 5.6 – Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas.

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	HF ^a
TF-ZSM-5	251 ± 35	64 ± 16	0,13 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,043 ± 0,006	0,17 ± 0,02
TFC-ZSM-5	251 ± 34	67 ± 16	0,13 ± 0,02	0,090 ± 0,008	0,04 ± 0,01	0,18 ± 0,01
2RH-ZSM-5	189 ± 16	44 ± 4	0,108 ± 0,005	0,07 ± 0,01	0,036 ± 0,006	0,15 ± 0,01
5RH-ZSM-5	241 ± 1	56 ± 9	0,135 ± 0,001	0,091 ± 0,005	0,044 ± 0,003	0,15 ± 0,02
2BW-ZSM-5	245 ± 17	63 ± 13	0,139 ± 0,003	0,089 ± 0,002	0,050 ± 0,001	0,16 ± 0,02
5BW-ZSM-5	258 ± 6	76 ± 2	0,147 ± 0,002	0,090 ± 0,002	0,0573 ± 0,0002	0,178 ± 0,003

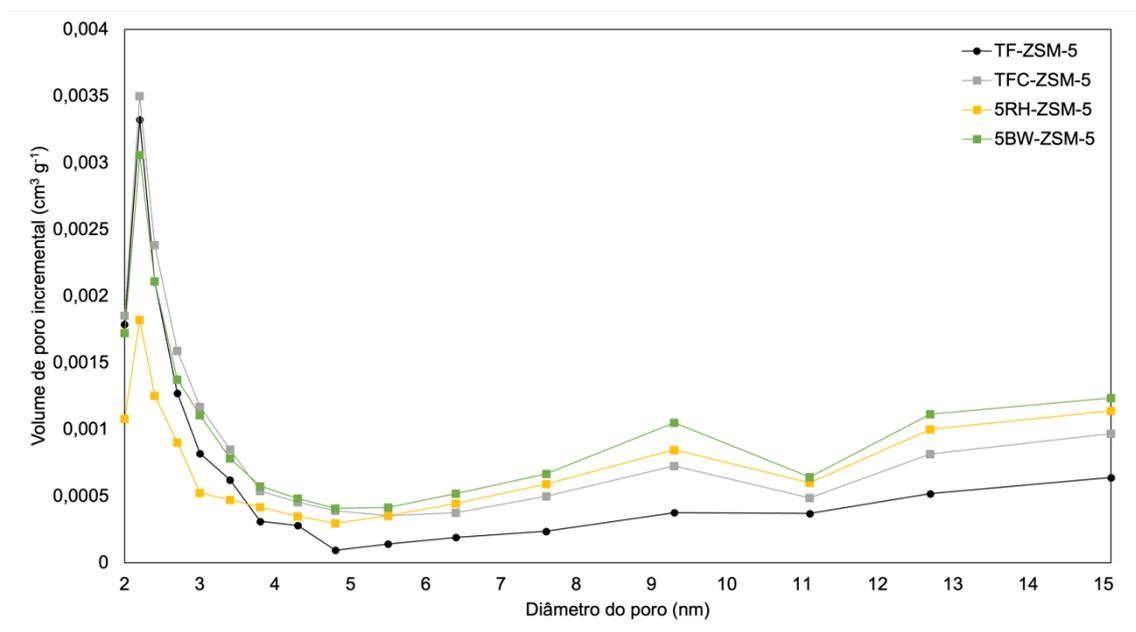
^a fator hierárquico

A área superficial específica e os volumes total e microporoso encontrados são baixos, mesmo para zeólita sem hidrochar (TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5), quando comparados a resultados da literatura (DRUMM, DE OLIVEIRA, et al., 2018, YU, LI, et al., 2020) (vide Tabela 3.3). Porém, já foi reportado que zeólita ZSM-5 sintetizada sem OSDA e assistida com semente apresentou área superficial específica inferior a esperada (MAJANO, DARWICHE, et al., 2009) e alguns estudos utilizando cinza de casca de arroz como fonte de silício também obtiveram valores na ordem $200 m^2 g^{-1}$ (KHOSHBIN, KARIMZADEH, 2017, RAVANDI, KHOSHBIN, et al., 2018).

Apesar do volume mesoporoso não ter apresentado diferença estatística entre as zeólitas, o tipo de hidrochar utilizado teve maior influência nessa variável ($p = 0,0545$, vide Apêndice II). Não é descartada também a possibilidade de haverem mesoporos inacessíveis, ou seja, sem interconexão com aberturas na superfície do cristal. Na Figura 5.10 é apresentada a distribuição de mesoporos nessas zeólitas. Observa-se que a zeólita 5BW-ZSM-5 apresenta poros de

~ 2,2 nm em proporção similar àquela das zeólitas sem hidrochar, porém exibe uma quantidade maior de poros de ~ 9,3 nm.

Figura 5.10 – Distribuição de poros determinada por BJH nas zeólitas de referência (TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5) e naquelas sintetizadas com uso de 5 % de hidrochar de casca de arroz (5RH-ZSM-5) e de casca de acácia (5BW-ZSM-5)



5.3.4 Razão SiO₂/Al₂O₃ das zeólitas sintetizadas

Conforme apresentado na Tabela 5.7, a razão SiO₂/Al₂O₃ das zeólitas sintetizadas variaram entre 28 e 33. A razão SiO₂/Al₂O₃ do gel de síntese utilizado foi 56 (vide seção 4.2.2) e a zeólita comercial usada como semente, 23 (ZEOLYST, 2023). A adição de hidrochar não alterou a razão molar SiO₂/Al₂O₃ das zeólitas.

Tabela 5.7 – Razões molares de SiO₂/Al₂O₃ calculadas a partir da análise de FRX.

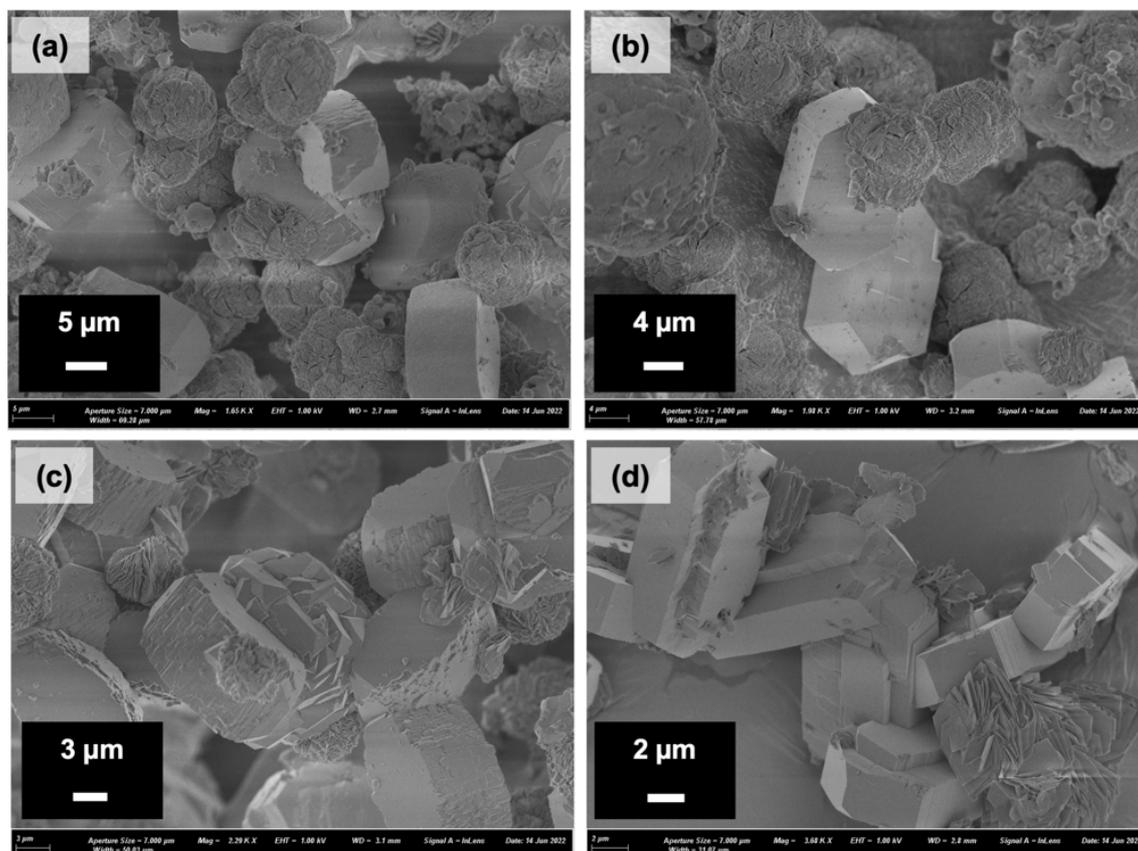
Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
TF-ZSM-5	30
2RH-ZSM-5	29
5RH-ZSM-5	33
2BW-ZSM-5	28
5BW-ZSM-5	30

5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 5.11 são apresentadas as micrografias das zeólitas sem hidrochar (TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5) e com 5 % de hidrochar (5RH-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5). A zeólita sem hidrochar não-calcinada (Figura 5.11a) apresenta cantos arredondados que se tornaram pontiagudos após a calcinação (Figura 5.11b). Ambos os hidrochars alteraram a morfologia da zeólita em comparação com suas referências. Biomassa ou compostos oriundos de biomassas tendem a modificar a morfologia, conforme já discutido na literatura (GOMES, LUTZWEILER, et al., 2017, PEREIRA, GOMES, et al., 2018, SILVA, MIRANDA, et al., 2016, YU, LI, et al., 2020).

A zeólita sintetizada com hidrochar de casca de arroz apresenta superfície desniveladas e aglomera-se em esferas (Figura 5.11c). Esta morfologia é semelhante em alguns aspectos ao formato “batata-frita” (*french fries*) encontrado em outros trabalhos usando materiais oriundos de biomassas na síntese da ZSM-5, como lignina (GOMES, LUTZWEILER, et al., 2017), bagaço de cana-de-açúcar (OCAMPO, CUNHA, et al., 2010), celulose microcristalina (YU, LI, et al., 2020). Já a zeólita sintetizada com hidrochar de casca de acácia negra exausta apresenta arestas pontiagudas, superfície niveladas e cristais geminados (Figura 5.11d). Os cristais de ZSM-5 geminados provavelmente foram induzidos pela presença do hidrochar de casca de acácia negra. Outro estudo mostrou que a presença de um agente quelante na síntese de ZSM-5 também levou a formação de cristais de geminados (KARIMI, BAYATI, et al., 2012).

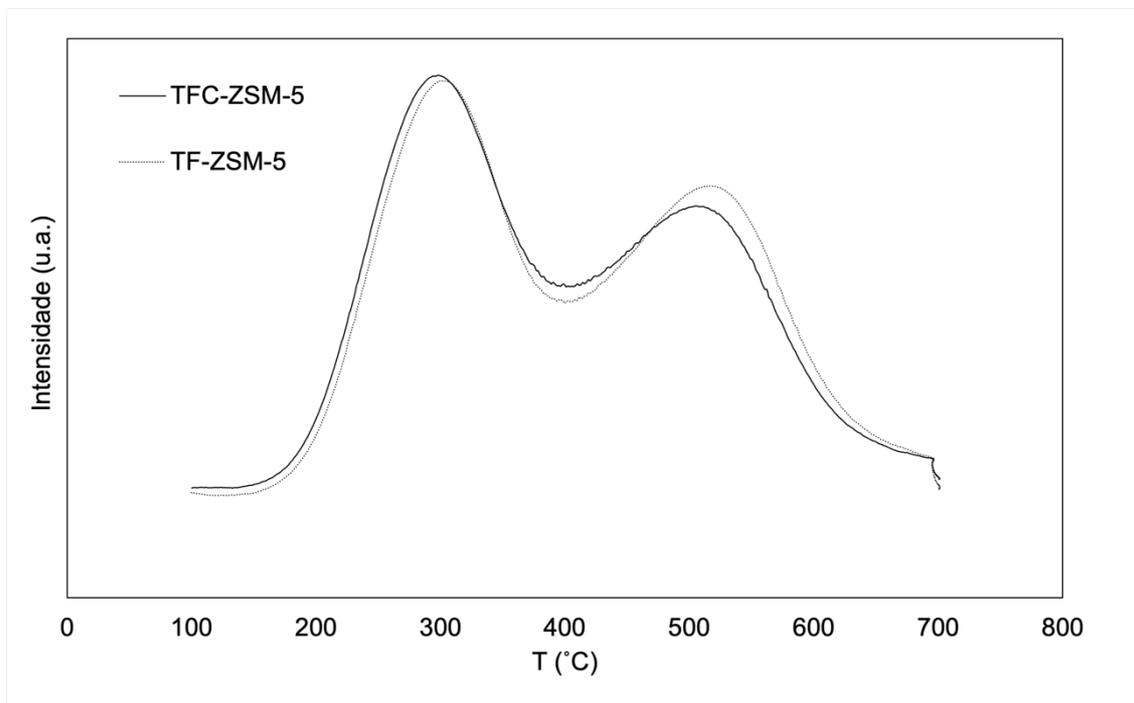
Figura 5.11 – Microscopias das zeólitas TF-ZSM-5 (a), TFC-ZSM-5 (b), 5RH-ZSM-5 (c) e 5BW-ZSM-5 (d).



5.3.6 Acidez das zeólitas preparadas

Na Figura 5.12 são apresentados os perfis obtidos na análise de TPD-NH₃ para as zeólitas TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5. Ambos os perfis mostraram apenas duas bandas: uma de baixa temperatura (250 – 350 °C) correspondendo aos sítios ácidos fracos e outra de alta temperatura (450 – 550 °C) representando os sítios ácidos fortes. A calcinação da zeólita sem hidrochar reduziu a intensidade do pico em alta temperatura e deslocou o perfil de dessorção para a esquerda, reduzindo, portanto, as temperaturas em que as bandas estão centradas.

Figura 5.12 – Perfis de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) das zeólitas TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5.



Na Tabela 5.8 são apresentadas as características de acidez dos sítios ácidos e fracos das zeólitas TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5, conforme determinado pela análise de TPD-NH₃. Observa-se que a proporção de sítios fortes com a calcinação da zeólita. Além disso, houve uma redução de 36 % na quantidade de sítios fortes devido à calcinação.

Tabela 5.8 – Quantidade e temperatura do ponto máximo da banda (pico) determinados para os sítios fracos e fortes através da análise de TPD-NH₃.

	Sítios fracos		Sítios fortes		Proporção ^b (%)
	T (°C)	Quant. ^a	T (°C)	Quant. ^a	
TF-ZSM-5	300,9	0,12025	516,5	0,06963	37
TFC-ZSM-5	297,9	0,11931	505,7	0,04456	27

^a quantidade amônia adsorvida em mmol de NH₃ por grama de zeólita

^b proporção de sítios fortes em relação aos sítios ácidos totais identificados na análise

Na Tabela 5.9 são apresentadas as características de acidez dos sítios de Lewis e Brønsted das zeólitas TFC-ZSM-5, 5RH-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5, conforme determinado pela análise de FTIR-Py. A adição de hidrochar, tanto de casca de acácia negra exausta como de casca de arroz, aumentou a quantidade

de sítios de Lewis e Brønsted na zeólita, mas diminuiu a proporção de sítios de Brønsted para Lewis (B/L). Resultado similar foi reportado na literatura ao utilizar celulose microcristalina como agente formador de mesoporos em ZSM-5 (YU, LI, et al., 2020).

Tabela 5.9 – Quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted determinados pela análise de FTIR-Py e a razão entre estes (B/L).

Amostra	Sítios de Lewis ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Sítios de Brønsted ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Razão de Brønsted para Lewis (B/L)
TFC-ZSM-5	16,6	181,9	11
5RH-ZSM-5	47,2	393,3	8
5BW-ZSM-5	103,8	284,6	3

É possível que os hidrochars se degradem em outros compostos durante a síntese hidrotérmica da zeólita, levando a formação de novos sítios ácidos. É proposto que o uso de moldes secundários de origem biomássica (*bio-sourced secondary template*), como o bagaço de cana-de-açúcar, se comportem de forma complexa na síntese de zeólitas (PEREIRA, GOMES, et al., 2018). Os autores sugerem que a hidrólise alcalina degrade a biomassa em monossacarídeos e estes se transformem em compostos aromáticos com carga negativa, capazes de quelar ou coordenar os tetraedros de silício e alumínio. Neste estudo, porém, diferentemente do que foi observado nesse trabalho de tese, o aumento da acidez da zeólita foi acompanhado de um aumento na quantidade de alumínio (diminuição da razão Si/Al).

5.3.7 Influência do hidrochar na síntese das zeólitas

Os hidrochars de casca de acácia negra exausta e casca de arroz (RH6 e BW6) adicionados na síntese não impediram a formação do material visado, ZSM-5. Ao contrário do esperado, o uso desses materiais oriundos de biomassas não teve influência considerável nas propriedades texturais da zeólita, i.e., não foi agente formador de mesoporos. Não é possível descartar que tenham sido formados mesoporos inacessíveis. Contudo, para maior entendimento da localização e formato dos poros da zeólita seria necessária uma análise complementar de microscopia eletrônica de transmissão.

Apesar de não haver provocado alteração na razão Si/Al da zeólita, a adição dos hidrochars, sobretudo da casca de acácia negra, impactou positivamente sua acidez e modificou a morfologia obtida. O hidrochar, portanto, participou da formação da zeólita, provavelmente, facilitando a interação entre os tetraedros de silício e alumínio. Diferentemente de outros trabalhos na literatura, neste estudo foi utilizado hidrochar, uma molécula poliaromática que, quando submetida às condições de síntese da zeólita – tratamento hidrotérmico alcalino – pode gerar ácido húmico (SHAO, ZHAO, et al., 2023). O ácido húmico tem capacidade de formar quelatos com metais e, recentemente, foi proposto a formação de um complexo entre ácido húmico, alumínio e silício (MERDY, MEUNIER, et al., 2022). Para comprovar essa teoria, seria necessário realizar um estudo da composição do meio reacional (solução de síntese).

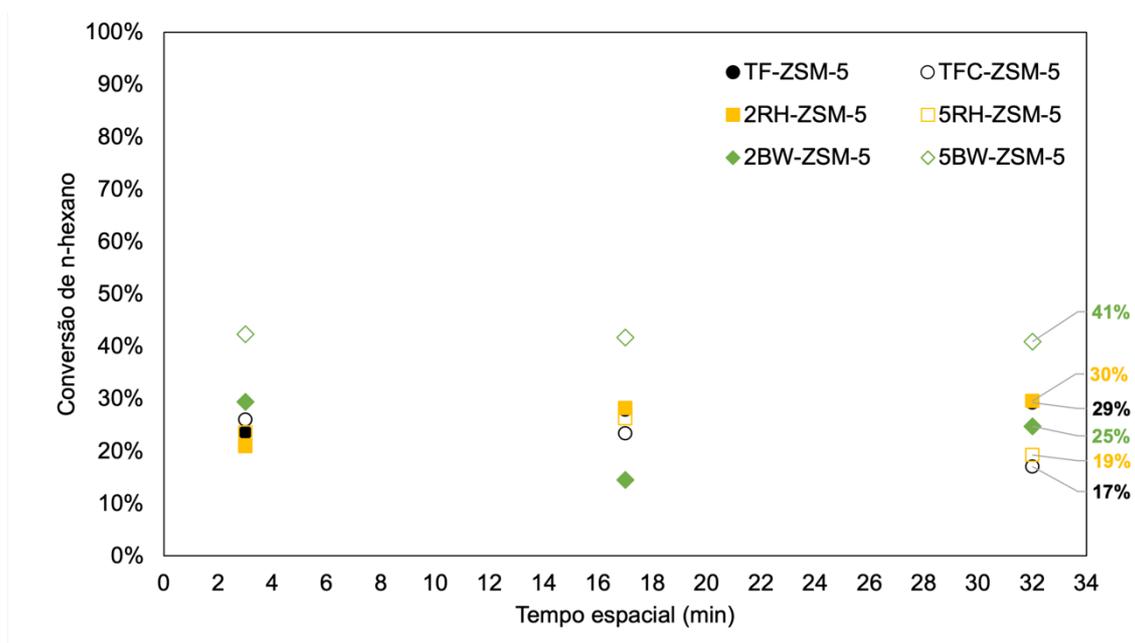
5.4 TESTES CATALÍTICOS

Nesta seção são abordados os resultados obtidos nos testes catalíticos das zeólitas (uma amostra de cada condição de síntese). Foram realizadas reações de craqueamento do n-hexano e de transformação do metanol em hidrocarbonetos. Foram determinadas a conversão e o rendimento em cada caso.

5.4.1 Craqueamento do n-hexano

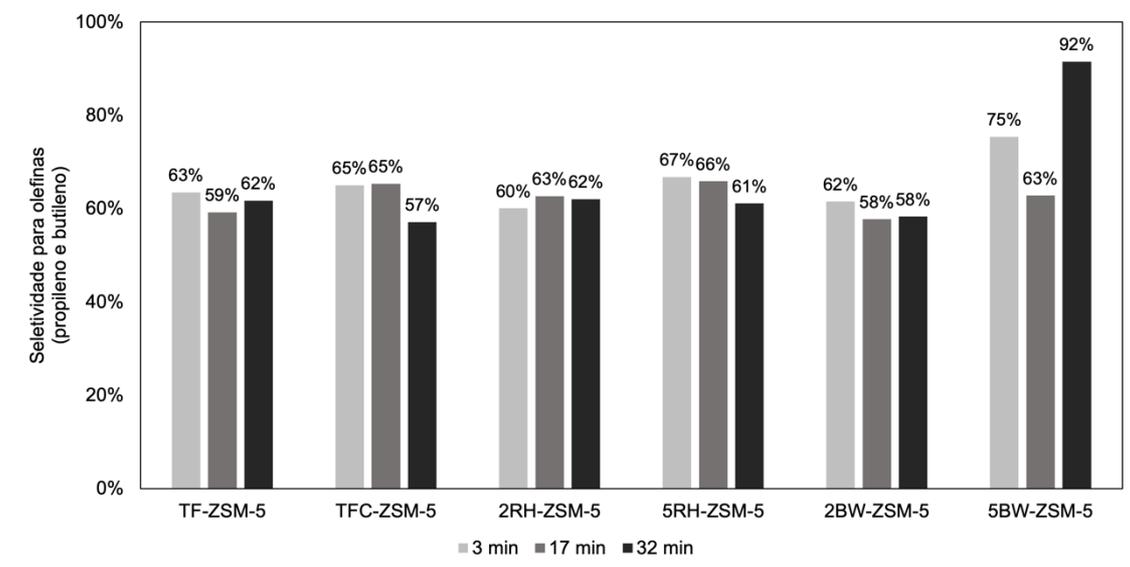
Na Figura 5.13 são apresentados os resultados de conversão de n-hexano para cada uma das zeólitas sintetizadas. Após 32 min de reação, a conversão estabilizou entre 17 e 41 % referente às zeólitas TFC-ZSM-5 e 5BW-ZSM-5, respectivamente. Destaca-se a zeólita 5BW-ZSM-5, a qual apresentou capacidade de conversão maior que as zeólitas de referência (TF-ZSM-5 e TFC-ZSM-5) e que as outras zeólitas sintetizadas com hidrochar.

Figura 5.13 – Conversão de n-hexano, sob as zeólitas sintetizadas, nos tempos espaciais de 3, 17 e 32 min, durante reação de craqueamento.



Na Figura 5.14 são apresentados os resultados de seletividade a olefinas (propileno e butileno) durante o craqueamento de n-hexano para cada uma das zeólitas sintetizadas (vide Apêndice III para as seletividades aos outros hidrocarbonetos formados). A zeólita 5BW-ZSM-5 destaca-se novamente ao atingir 92 % de seletividade em olefinas (propileno e buteno) em 32 min de reação. Analisando conjuntamente a conversão e a seletividade propiciadas pela zeólita 5BW-ZSM-5, observa-se que este material combina a presença de sítios de Brønsted necessários para o craqueamento e a seletividade de forma de zeólitas MFI que levam à formação preferencial de olefinas (PEREIRA, GOMES, et al., 2018).

Figura 5.14 – Seletividade para olefinas (propileno e butileno) nos tempos espaciais de 3, 17 e 32 min das zeólitas sintetizadas na reação de craqueamento de n-hexano.

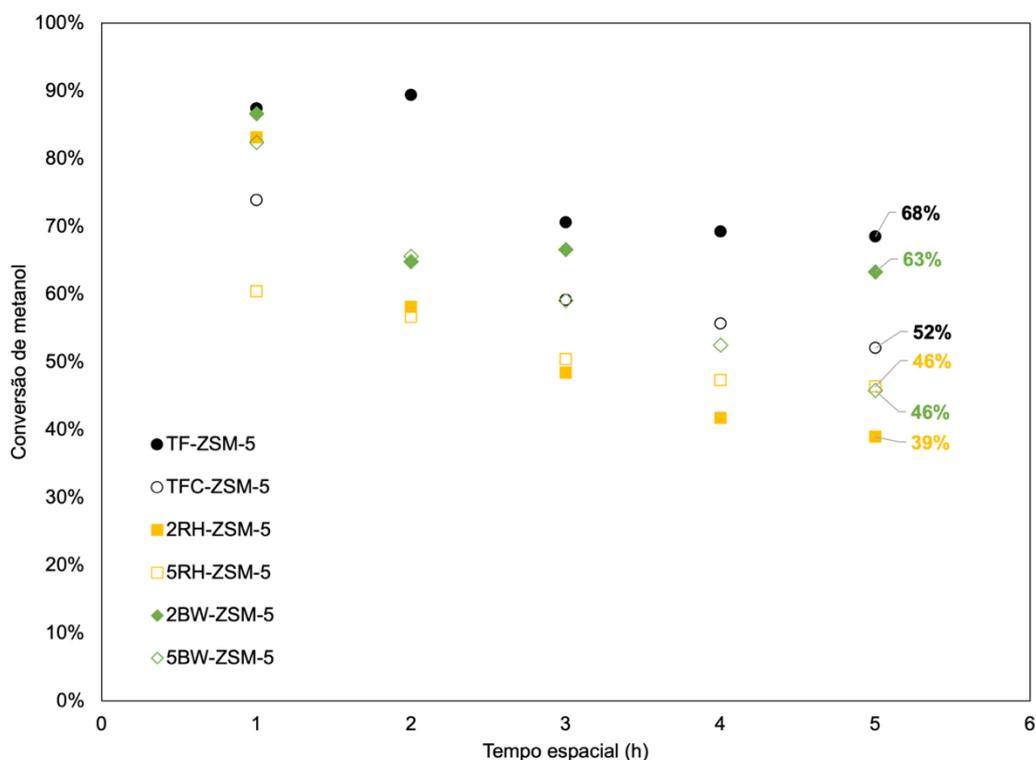


Apesar da zeólita 5RH-ZSM-5 haver apresentado quantidade maior de sítios ácidos de Brønsted do que a zeólita 5BW-ZSM-5 (Tabela 5.9), ela exibiu conversão de n-hexano inferior. É possível que os sítios de Brønsted da zeólita com hidrochar de casca de arroz não estivessem tão acessíveis devido a efeitos estéreos quanto aos da zeólita com casca de acácia negra. Um indício que sugere a veracidade dessa hipótese está no fato da zeólita 5BW-ZSM-5 apresentar uma maior distribuição de volume de poros de tamanho maior do que a zeólita 5RH-ZSM-5 (Tabela 5.6 e Figura 5.10).

5.4.2 Transformação de metanol em hidrocarbonetos

Na Figura 5.15 são apresentados os resultados de conversão de metanol para cada uma das zeólitas sintetizadas. Observa-se que as zeólitas preparadas com hidrochar tiveram menos atividade do que a zeólita de referência (TF-ZSM-5). O mesmo foi observado por Gomes et al. (2017), quando adicionou lignina, vanilina ou ácido coumárico à síntese.

Figura 5.15 – Conversão de metanol, sob as zeólitas sintetizadas, nos tempos espaciais de 1, 2, 3, 4 e 5 h durante a reação de MTH.



A rápida desativação das zeólitas com hidrochar pode ser justificada pela maior quantidade de sítios de Brønsted nesses catalisadores. Os sítios de Brønsted levam à formação de coque uma vez que estimulam reações paralelas àquela de conversão em olefinas. A adição de alguns metais na estrutura da zeólita mostrou-se eficiente na modificação de sítios ácidos em zeólitas MFI, levando a menor formação de coque (HUANG, MENG, et al., 2016, KHANI, PYO, et al., 2024, LIU, ZHANG, et al., 2009).

Na Tabela 5.10 são apresentadas as seletividades para olefinas leves (etileno e propileno) e DME durante a reação MTH catalisada pelas zeólitas sintetizadas (vide Apêndice IV para as seletividades aos outros hidrocarbonetos formados). Observa-se que, quando a conversão estabilizou, os catalisadores levaram à produção majoritária de DME ($\geq 95\%$). Porém, as zeólitas TF-ZSM-5 e BW-ZSM-5 passaram a estimular a produção de DME (seletividade superior a 50%) somente após 4 e 2 h de reação, respectivamente. Após 1 h de reação, TF-ZSM-5, 2BW-ZSM-5 e 5-BW-ZSM-5 apresentaram seletividades de, respectivamente, 76, 81 e 53% para olefinas (etileno e propileno).

Tabela 5.10 – Seletividade para DME e olefinas leves (etileno e propileno) após 1, 2, 3, 4 e 5 h de reação MTH utilizando as zeólitas sintetizadas.

Tempo de reação (h)	TF-ZSM-5		TFC-ZSM-5		2RH-ZSM-5		5RH-ZSM-5		2BW-ZSM-5		5BW-ZSM-5	
	DME (%)	Olefinas leves (%)	DME (%)	Olefinas leves (%)	DME (%)	Olefinas leves (%)	DME (%)	Olefinas leves (%)	DME (%)	Olefinas leves (%)	DME (%)	Olefinas leves (%)
1	-	77	88	1	90	-	91	0	-	81	13	53
2	-	77	X	x	92	-	92	-	96	0	94	1
3	53	35	99	-	97	0	96	-	98	0	94	3
4	98	1	93	0	97	-	96	-	X	X	97	0
5	99	1	98	0	99	-	95	-	99	0	97	0

- representa valores não detectados pela análise por GC

x representa medidas não coletadas

É possível que a formação de olefinas pudesse ter sido prolongada ajustando parâmetros de reação. A seletividade inicial a olefinas corrobora a teoria de rápida desativação do catalisador devido à presença de muitos sítios ácidos. Foi reportado na literatura que a distribuição e força dos sítios ácidos influencia na seletividade e estabilidade do catalisador. Por exemplo, a adição de fósforo em zeólitas MFI diminuiu os sítios ácidos fortes sem interferir na quantidade de sítios fracos, resultando em menor desativação do catalisador e maior seletividade a olefinas (HUANG, MENG, et al., 2016, LIU, ZHANG, et al., 2009).

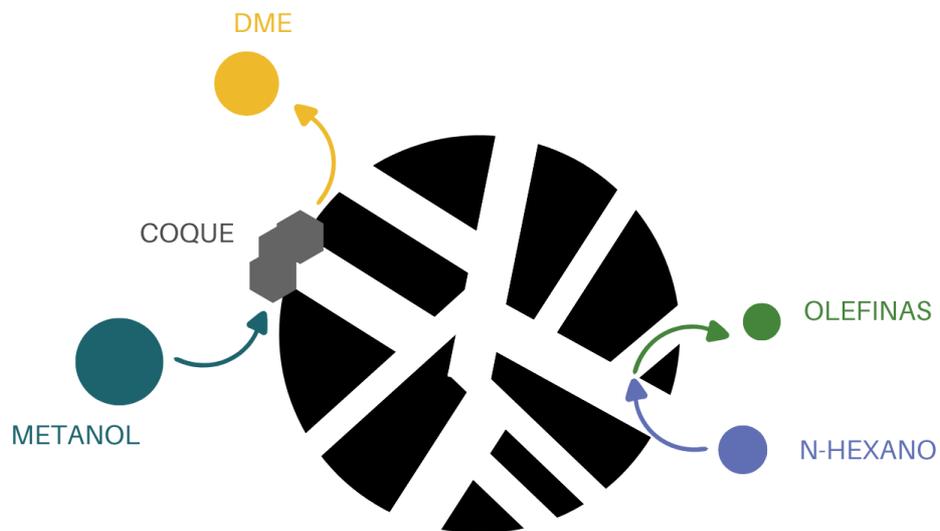
5.4.3 Influência do hidrochar na performance catalítica da zeólita

Observa-se que a presença de hidrochar na síntese, assim como a quantidade adicionada e a biomassa precursora do hidrochar influenciaram na catálise das reações do craqueamento do n-hexano e MTH. A zeólita sintetizada com 5 % de hidrochar de casca de acácia negra apresentou maior conversão de n-hexano do que as outras zeólitas e alta seletividade a olefinas. Porém, na reação MTH, esta zeólita apresentou menor conversão de metanol e desativou rapidamente, apresentando seletividade ao DME após 2 h de reação.

É possível que a reação MTH tenha ocorrido em maior proporção na superfície externa das zeólitas testadas quando comparado ao craqueamento do n-hexano em função do diâmetro cinético do metanol ser maior que o do n-hexano. A predominância da reação na superfície pode ter levado à formação de coque de forma a bloquear a abertura dos poros, justificando a rápida desativação do catalisador durante a reação MTH. Para comprovar a formação de coque, seria necessária uma análise complementar de termogravimetria da zeólita após seu uso como catalisador.

Já no caso do craqueamento, é possível que a molécula de n-hexano pôde entrar nos poros da zeólita com maior facilidade e, portanto, acessar os sítios de Brønsted. Neste caso, a zeólita 5BW-ZSM-5 que apresentou maior quantidade de sítios de Brønsted se destacou na conversão de n-hexano e seletividade a olefinas. Na Figura 5.16 é apresentando um esquema gráfico desta hipótese. Observa-se que o estudo do comportamento das zeólitas nestas duas reações foi complementar, uma vez que requerem diferentes condições de porosidade e acidez.

Figura 5.16 – Esquema exemplificando a hipótese proposta para as reações MTH e craqueamento do n-hexano nas zeólitas sintetizadas.



6 CONCLUSÕES

Este trabalho pode ser dividido em duas grandes partes: o estudo das condições de síntese nas características de hidrochars originados dos resíduos casca de arroz e casca de acácia negra exausta e o estudo da influência da adição de hidrochar de casca de arroz e casca de acácia negra exausta na síntese de zeólita ZSM-5 *template-free* nas características do material formado e sua performance catalítica nas reações de craqueamento de n-hexano e MTH. A primeira investigação foi capaz de produzir e selecionar os hidrochars com maior potencial a serem utilizados na segunda parte desse trabalho. No segundo estudo, pôde-se analisar a hipótese desse trabalho que propôs o uso de hidrochars como agente modificador de características texturais e morfológicas e acidez de baixo custo para zeólitas ZSM-5.

Do estudo da carbonização hidrotérmica de casca de arroz e casca de acácia negra exausta, pode-se observar que o processo aumentou o teor de carbono, melhorou as características texturais – criou porosidade – e aumentou a quantidade de grupos funcionais nos materiais sólidos. Temperaturas mais altas e tempos de residência mais longos levaram à formação sólidos mais ricos em carbono, porém diminuíram o rendimento do processo. Porosidade foi criada no material sólido durante o tratamento, aumentando a área superficial específica e o volume total de poros do sólido. Os hidrochars sintetizados também se mostram ricos em grupos funcionais oxigenados e anéis aromáticos.

Considerando o uso como agente modificador de características texturais e morfológicas e acidez em zeólitas, foram escolhidos os hidrochars RH6 e BW6 (sintetizados nas condições de 220 °C e 15 h). Apesar de um rendimento 30 % inferior àquele obtido na condição de síntese mais branda, estes hidrochars apresentaram o maior teor de carbono e a maior porosidade dentre os sólidos estudados. Além disso, os resultados de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de termogravimetria (TGA/DTG) mostraram que essa condição foi a que trouxe maior transformação do sólido em char.

Do estudo da influência dos hidrochars selecionados na síntese de ZSM-5, pode-se observar que eles não impediram a formação da zeólita desejada, contudo, não foram capazes de promover a criação de mesoporos. A adição de hidrochar, porém, modificou a acidez e a morfologia das zeólitas formadas. Mesmo não alterando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita, os hidrochars – tanto de

casca de arroz quanto de casca de acácia negra – quando adicionados à síntese na proporção de 5 % (m/m) levaram a um aumento de pelo menos duas vezes na quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Conclui-se que os hidrochars participaram do processo de formação da zeólita, provavelmente, através da formação de quelatos que facilitaram a interação entre os tetraedros de silício e alumínio.

Quanto à performance destes catalisadores, a zeólita sintetizada com 5 % de hidrochar de casca de acácia negra se destacou, apresentando maior conversão de n-hexano e alta seletividade a olefinas. Porém, na reação MTH, as zeólitas desativaram rapidamente e apresentaram seletividade ao DME. Propõe-se que a reação MTH tenha ocorrido na superfície da zeólita, bloqueando os poros com coque e levando à desativação. Por outro lado, o n-hexano – por ter um diâmetro cinético menor que o metanol – foi capaz de acessar os sítios de Brønsted presentes no interior dos poros das zeólitas, ocasionando o resultado positivo na performance da zeólita sintetizada com 5 % de hidrochar de casca de acácia negra.

Com base nestas análises, este trabalho foi capaz de evidenciar o potencial do processo de carbonização hidrotérmica dos resíduos casca de arroz e casca de acácia negra exausta para aumento do teor de carbono, criação de porosidade e aumento da quantidade de grupos funcionais nos materiais sólidos. Foi também possível demonstrar que a adição destes hidrochars na síntese de ZSM-5 *template-free* influenciou a formação da zeólita. A interferência dos hidrochars na síntese zeólita ocasionou o aumento da acidez e a modificação da morfologia da ZSM-5, o que proporcionou uma melhora na performance catalítica na reação de craqueamento de n-hexano.

PRODUÇÃO INTELECTUAL

Artigos

- Publicado:
 - Helena Schneider, Thaís Schmitz, Camila Gomes Flores, Isabel Cristina Tessaro, Nilson Romeu Marcilio. Influence of Temperature and Residence Time in the Hydrothermal Carbonization of Rice Husk and Exhausted Black Wattle Bark. **Industrial Biotechnology**, v. 18, n. 4, p. 224-234. Aug 2022. <http://doi.org/10.1089/ind.2021.0031>
- Submetido:
 - Helena Schneider, Thaís Schmitz, Camila Gomes Flores, Benoît Louis, Isabel Cristina Tessaro, Nilson Romeu Marcilio. Template-free ZSM-5 synthesis using bio-sourced waste materials. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 2024. [submetido]

Eventos

- Helena Schneider, Camila Gomes Flores, Isabel Cristina Tessaro, Nilson Romeu Marcilio. Hydrothermal carbonization of rice husk and black wattle bark. Apresentação oral no **VII Sigera - Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais** (online). 2021.
 - Premiado como melhor trabalho da área "Agricultura"
- Helena Schneider, Thaís Schmitz, Camila Gomes Flores, Isabel Cristina Tessaro, Nilson Romeu Marcilio. ZSM-5 preparation from waste: a review. Apresentação oral no **6th ICCE - International Conference on Catalysis and Chemical Engineering** (online). ZSM-5 preparation from waste: a review. 2022.

REFERÊNCIAS

- AGEFLOR. "O setor de base florestal no Rio Grande do Sul", **Associação Gaúcha de Empresas Florestais**, p. 84, 2020.
- AHMARUZZAMAN, M., GUPTA, V. K. "Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p. 13589–13613, 2011. DOI: 10.1021/ie201477c.
- AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D. K. "Adsorption of phenols from wastewater", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 14–24, 2005. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.075.
- AHORSU, R., MEDINA, F., CONSTANTÍ, M. "Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: A review", **Energies**, v. 11, n. 12, 2018. DOI: 10.3390/en11123366.
- AKASAKI, J. L., SILVA, E. J., SOUSA, L. C., et al. "Variables involved in the planting of rice in the rice husk", **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 430–436, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.517.430.
- ALEXANDER, D., ELLERBY, R., HERNANDEZ, A., et al. "Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis", **Microchemical Journal**, v. 135, p. 129–139, 2017. DOI: 10.1016/j.microc.2017.08.001.
- AOAC. **Official Methods of Analysis - Method 973.18**. 18th. ed. [S.l.], Gaithersburg, MD, 2005.
- ARORA, S., KUMAR, M., DUBEY, G. P. "Thermal decomposition kinetics of rice husk: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis", **Journal of the Energy Institute**, v. 82, n. 3, p. 138–143, 2009. DOI: 10.1179/014426009X12448168550109.
- AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A., DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. New York, Macel Dekker, 2003.
- AZAT, S., KOROBENYK, A. V., MOUSTAKAS, K., et al. "Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan", **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 352–359, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.142.
- BAERLOCHER, C., MCCUSKER, L. B., OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6. ed. Amsterdam, Elsevier, 2007.
- BEJENARI, I., DINU, R., MONTES, S., et al. "Hydrothermal carbon as reactive fillers to produce sustainable biocomposites with aromatic bio-based epoxy resins", **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 1–16, 2021. DOI: 10.3390/polym13020240.
- BERGE, N. D., RO, K. S., MAO, J., et al. "Hydrothermal carbonization of municipal waste streams", **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011. DOI: 10.1021/es2004528.

BOBLETER, O. "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants", **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 5, p. 797–841, 1994. DOI: 10.1016/0079-6700(94)90033-7.

BORONAT, M., CORMA, A. "Factors Controlling the Acidity of Zeolites", **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 162–172, 2015. DOI: 10.1007/s10562-014-1438-7.

BRIDGWATER, A. V. "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", **Biomass and Bioenergy**, From Duplicate 2 (Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading - Bridgwater, A V)Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003 – 2009, v. 38, p. 68–94, 2012. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.

BUSCA, G. "Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 3–16, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.007.

CAMBLOR, M. A., HONG, S. B., "Synthetic Silicate zeolites: Diverse materials accessible through geoinpiration". In: DUNCAN W. BRUCE, O'HARE, D., WALTON, R. I. (Org.), **Porous Materials**, 1. ed. Chichester, John Wiley and Sons Ltd., 2011. p. 265–325.

CAO, X., RO, K. S., LIBRA, J. A., et al. "Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 39, p. 9401–9411, 2013. DOI: 10.1021/jf402345k.

CAO, X., SUN, S., SUN, R. "Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review", **RSC Advances**, v. 7, n. 77, p. 48793–48805, 2017. DOI: 10.1039/c7ra09307a.

CAPPEQ. **HOW TO EXTRACT TANNIN?** 2021. Disponível em: <https://www.tannins.org/how-to-extract-tannin/>. Acesso em: 5 jul. 2021.

CHAKRABARTI, S., DICKE, C., KALDERIS, D., et al. "Rice husks and their hydrochars cause unexpected stress response in the nematode *Caenorhabditis elegans*: reduced transcription of stress-related genes", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 16, p. 12092–12103, 2015. DOI: 10.1007/s11356-015-4491-x.

CHEMETOVA, C., FABIÃO, A., GOMINHO, J., et al. "Range analysis of Eucalyptus globulus bark low-temperature hydrothermal treatment to produce a new component for growing media industry", **Waste Management**, v. 79, p. 1–7, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.07.019.

CHENG, F., LI, X. "Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production", **Catalysts**, v. 8, n. 9, p. 1–35, 2018. DOI: 10.3390/catal8090346.

CIOLKOSZ, D., WALLACE, R. "A review of torrefaction for bioenergy feedstock production", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, p. 317–329, 2011.

DOI: 10.1002/bbb.275.

CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira - Safra 2018/2019**. Brasília, Companhia Nacional de Abastecimento, 2019.

DA SILVA, C. M. S., VITAL, B. R., RODRIGUES, F. de Á., et al. "Hydrothermal and organic-chemical treatments of eucalyptus biomass for industrial purposes", **Bioresource Technology**, v. 289, p. 121731, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121731.

DAI, L., ZENG, Z., YANG, Q., et al. "Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst for ex-situ catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols", **Fuel**, v. 279, p. 118532, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118532.

DAVIS, M. E. "Zeolites from a Materials Chemistry Perspective", **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 239–245, 2014. DOI: 10.1021/cm401914u. DOI: 10.1021/cm401914u.

DAVIS, M. E., LOBO, R. F. "Zeolite and molecular sieve synthesis", **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756–768, 1992. DOI: 10.1021/cm00022a005.

DAVIS, T. M., DREWS, T. O., RAMANAN, H., et al. "Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals", **Nature Materials**, v. 5, n. 5, p. 400–408, 2006. DOI: 10.1038/nmat1636.

DEROUANE, E. G., VÉDRINE, J. C., RAMOS PINTO, R., et al. "The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity", **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 55, n. 4, p. 454–515, 2013. DOI: 10.1080/01614940.2013.822266.

DING, D., MA, X., SHI, W., et al. "Insights into mechanisms of hexavalent chromium removal from aqueous solution by using rice husk pretreated using hydrothermal carbonization technology", **RSC Advances**, v. 6, n. 78, p. 74675–74682, 2016. DOI: 10.1039/C6RA17707G.

DING, L., WANG, Z., LI, Y., et al. "A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material", **Materials Letters**, v. 74, p. 111–114, 2012. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.01.070.

DING, L., ZOU, B., LI, Y., et al. "The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 423, p. 104–111, 2013. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.003.

DRUMM, F. C., DE OLIVEIRA, J. S., FOLETTTO, E. L., et al. "Response surface methodology approach for the optimization of tartrazine removal by heterogeneous photo-Fenton process using mesostructured Fe₂O₃-supported ZSM-5 prepared by chitin-templating", **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 4, p. 445–455, 2018. DOI: 10.1080/00986445.2017.1402009.

EPSTEIN, E. "The anomaly of silicon in plant biology", **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 91, n. 1, p. 11–17, 1994. DOI: 10.1073/pnas.91.1.11.

FALCÃO, L., ARAÚJO, M. E. M. "Vegetable tannins used in the manufacture of historic leathers", **Molecules**, v. 23, n. 5, p. 8–10, 2018. DOI: 10.3390/molecules23051081.

FALCO, C., BACCILE, N., TITIRICI, M. M. "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons", **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3273–3281, 2011. DOI: 10.1039/c1gc15742f.

FAN, X. D., WU, Y. jian, TU, R., et al. "Hydrodeoxygenation of guaiacol via rice husk char supported Ni based catalysts: The influence of char supports", **Renewable Energy**, v. 157, p. 1035–1045, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2020.05.045.

FAO. **FAOSTAT Database - Crops**. 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: 7 abr. 2020.

FELICZAK-GUZIK, A. "Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33–45, 2018. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.09.030.

FENG, S., CHENG, S., YUAN, Z., et al. "Valorization of bark for chemicals and materials: A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 560–578, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.024.

FLANIGEN, E. M., BENNETT, J. M., GROSE, R. W., et al. "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve", **Nature**, v. 271, p. 512–516, 1978. DOI: 10.1038/271512a0.

FLANIGEN, E. M., BROACH, R. W., WILSON, S. T., "Introduction". In: KULPRATHIPANJA, S. (Org.), **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, Weinheim, Wiley, 2010. p. 1–26. DOI: 10.1002/9783527629565.

FOKAIDES, P. A., "Energy recovery alternatives for the sustainable management of olive oil industry". In: GALANAKIS, C. M. (Org.), **Olive Mill Waste**, Academic Press, Inc., 2017. p. 79–96. DOI: 10.1016/B978-0-12-805314-0.00004-2.

FUNKE, A., ZIEGLER, F. "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, p. 160–177, 2010. DOI: 10.1002/bbb.

GAI, C., GUO, Y., PENG, N., et al. "N-Doped biochar derived from co-hydrothermal carbonization of rice husk and: *Chlorella pyrenoidosa* for enhancing copper ion adsorption", **RSC Advances**, v. 6, n. 59, p. 53713–53722, 2016. DOI: 10.1039/c6ra09270e.

GAO, P., ZHOU, Y., MENG, F., et al. "Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization", **Energy**,

v. 97, p. 238–245, 2016. DOI: 10.1016/j.energy.2015.12.123.

GAO, Y., WANG, X. H., YANG, H. P., et al. "Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose", **Energy**, v. 42, n. 1, p. 457–465, 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2012.03.023.

GAVALAS, G. R., "Zeolite membranes for gas and liquid separations". In: YAMPOLSKII, Y., PINNAU, I., FREEMAN, B. (Org.), **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**, West Sussex, John Wiley and Sons Ltd., 2006. p. 307–336. DOI: 10.1002/047002903X.ch12.

GE, X., GE, M., CHEN, X., et al. "Facile synthesis of hydrochar supported copper nanocatalyst for Ullmann C N coupling reaction in water", **Molecular Catalysis**, v. 484, p. 110726, 2020. DOI: 10.1016/j.mcat.2019.110726.

GIES, H., MARKER, B. "The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the systems SiO₂/template/H₂O", **Zeolites**, v. 12, n. 1, p. 42–49, 1992. DOI: 10.1016/0144-2449(92)90008-D.

GOMES, D. G., MICHELIN, M., ROMANÍ, A., et al. "Co-production of biofuels and value-added compounds from industrial Eucalyptus globulus bark residues using hydrothermal treatment", **Fuel**, v. 285, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119265.

GOMES, E. S., LUTZWEILER, G., LOSCH, P., et al. "Strategy to design zeolite catalysts in the presence of biomass", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 28–36, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.002.

GÖRHAN, G., ŞİMŞEK, O. "Porous clay bricks manufactured with rice husks", **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 390–396, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.110.

GUJRATHI, A. M., BABU, B. V. "Environment friendly products from black wattle", **Energy Education Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 37–44, 2007.

HAMEED, Y. T., IDRIS, A., HUSSAIN, S. A., et al. "A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process", **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 198–205, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.02.044.

HAN, R., DING, D., XU, Y., et al. "Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode", **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2938–2946, 2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.027.

HAQ, I. U., QAISAR, K., NAWAZ, A., et al. "Advances in valorization of lignocellulosic biomass towards energy generation", **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 1–26, 2021. DOI: 10.3390/catal11030309.

HE, C., GIANNIS, A., WANG, J. Y. "Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior", **Applied Energy**, v. 111, p. 257–266, 2013. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.084.

HE, C., LIN, H., DAI, L., et al. "Waste shrimp shell-derived hydrochar as an emergent material for methyl orange removal in aqueous solutions", **Environment International**, v. 134, p. 105340, 2020. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105340.

HEMSI, P. S., GARCIA, D. D. "Lead adsorption on rice husk as a function of pH control". 2019. **Anais** [...] Singapore, Springer, 2019. p. 630–636. DOI: 10.1007/978-981-13-2221-1_69.

HUANG, H., MENG, X., CHEN, C., et al. "Effect of Phosphorus Addition on the Performance of Hierarchical ZSM-11 Catalysts in Methanol to Propene Reaction", **Catalysis Letters**, v. 146, n. 11, p. 2357–2363, 2016. DOI: 10.1007/s10562-016-1867-6.

HUANG, J., LIANG, Y., HU, H., et al. "Ultrahigh-surface-area hierarchical porous carbon from chitosan: Acetic acid mediated efficient synthesis and its application in superior supercapacitors", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 47, p. 24775–24781, 2017. DOI: 10.1039/c7ta08046h.

HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A. "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering", **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006. DOI: 10.1021/cr068360d.

IUPAC, "Mesopore". **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, Online ver ed. [S.l: s.n.], 2006. DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook.M03853>.

JEHANNIN, M., RAO, A., CÖLFEN, H. "New Horizons of Nonclassical Crystallization", **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 26, p. 10120–10136, 2019. DOI: 10.1021/jacs.9b01883.

JENKINS, B. M., EBELING, J. M. "Correlation of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion". 1985. **Anais** [...] [S.l: s.n.], 1985. p. 371.

JIAN, X., ZHUANG, X., LI, B., et al. "Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis", **Environmental Technology and Innovation**, v. 10, p. 27–35, 2018. DOI: 10.1016/j.eti.2018.01.004.

JOHAR, N., AHMAD, I., DUFRESNE, A. "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk", **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 93–99, 2012. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016.

KALDERIS, D., KOTTI, M. S., MÉNDEZ, A., et al. "Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk", **Solid Earth**, v. 5, n. 1, p. 477–483, 2014. DOI: 10.5194/se-5-477-2014.

KANG, S., LI, X., FAN, J., et al. "Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9023–9031, 2012. DOI: 10.1021/ie300565d.

KARIMI, R., BAYATI, B., CHARCHI AGHDAM, N., et al. "Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent", **Powder Technology**, v. 229, p. 229–236, 2012. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.06.037.

KARNAOURI, A., ROVA, U., CHRISTAKOPOULOS, P. "Effect of different pretreatment methods on birch outer bark: New biorefinery routes", **Molecules**, v. 21, n. 4, 2016. DOI: 10.3390/molecules21040427.

KEIL, F. J. "Methanol-to-hydrocarbons: Process technology", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, n. 1–2, p. 49–66, 1999. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00320-5.

KHANBABAEE, K., VAN REE, T. "Tannins: Classification and definition", **Natural Product Reports**, v. 18, n. 6, p. 641–649, 2001. DOI: 10.1039/b101061l.

KHANI, Y., PYO, S., JEONG, K. E., et al. "High propylene selectivity in methanol conversion over metal (Sm, Y, and Gd) modified HZSM-5 catalysts in the methanol to propylene process", **Catalysis Today**, v. 425, p. 114355, 2024. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114355.

KHOSHBIN, R., KARIMZADEH, R. "The beneficial use of ultrasound in free template synthesis of nanostructured ZSM-5 zeolite from rice husk ash used in catalytic cracking of light naphtha: Effect of irradiation power", **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 3, p. 973–982, 2017. DOI: 10.1016/j.appt.2017.01.001.

KIM, S. D., NOH, S. H., PARK, J. W., et al. "Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, n. 1–3, p. 181–188, 2006. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.01.009.

KREVELEN, V. "Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal", **Fuel**, v. 29, p. 269–284, 1950.

KRUSE, A., FUNKE, A., TITIRICI, M. M. "Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials", **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 17, n. 3, p. 515–521, 2013. DOI: 10.1016/j.cbpa.2013.05.004.

KUMAR, S., WANG, Z., LEE PERM, R., et al. "A structural resolution cryo-TEM study of the early stages of MFI growth", **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 51, p. 17284–17286, 2008. DOI: 10.1021/ja8063167.

LI, C., HE, D., HUANG, Z.-H., et al. "Hierarchical Micro-/Mesoporous Carbon Derived from Rice Husk by Hydrothermal Pre-Treatment for High Performance Supercapacitor", **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 14, p. A3334–A3341, 2018. DOI: 10.1149/2.0121814jes.

LI, S., ZHENG, A., SU, Y., et al. "Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study", **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11161–11171, 2007. DOI: 10.1021/ja072767y.

LI, X., LI, Y. "Adsorptive Removal of Dyes from Aqueous Solution by KMnO₄-Modified Rice Husk and Rice Straw", **Journal of Chemistry**, v. 2019, 2019. DOI: 10.1155/2019/8359491.

LIAMSAKUL, W., ZEMANN, A., BOBLETER, O., "Hydrothermal pretreatment of rice strawW". In: BRIDGWATER, A. V. (Org.), **Advances in Thermochemical Biomass Conversion**, 1. ed. Interlaken, Springer Science+Business Media, 1994. v. 1. p. 1545–1557.

LIM, J. S., ABDUL MANAN, Z., WAN ALWI, S. R., et al. "A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.051.

LIU, J., ZHANG, C., SHEN, Z., et al. "Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst", **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1506–1509, 2009. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.04.004.

LIU, Z., QUEK, A., BALASUBRAMANIAN, R. "Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars", **Applied Energy**, v. 113, p. 1315–1322, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.08.087.

LIU, Z., QUEK, A., KENT HOEKMAN, S., et al. "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization", **Fuel**, v. 103, p. 943–949, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.07.069.

LIU, Z., ZHANG, F. S. "Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass", **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 933–939, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.085.

LIU, Z., ZHANG, F. S., WU, J. "Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment", **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 510–514, 2010. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.08.042.

LOUNIS, Z., BELARBI, H., "The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5". In: SIMONESCU, C. M. (Org.), **Nanocrystals and Nanostructures**, 1. ed. Londres, IntechOpen, 2018. p. 43–62.

LU, X., BERGE, N. D. "Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks", **Bioresour. Technol.**, v. 166, p. 120–131, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.015.

LUPULESCU, A. I., RIMER, J. D. "In situ imaging of silicalite-1 surface growth reveals the mechanism of crystallization", **Science**, v. 344, n. 6185, p. 729–732, 2014. DOI: 10.1126/science.1250984.

LÜTKE, S. F., IGANSI, A. V., PEGORARO, L., et al. "Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103396, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103396.

MAJANO, G., DARWICHE, A., MINTOVA, S., et al. "Seed-induced crystallization of nanosized Na-ZSM-5 crystals", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 15, p. 7084–7091, 2009. DOI: 10.1021/ie8017252.

MALDONADO, M., OLEKSIK, M. D., CHINTA, S., et al. "Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites", **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 7, p. 2641–2652, 2013. DOI: 10.1021/ja3105939.

MANSARAY, K. G., GHALY, A. E. "Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere", **Bioresource Technology**, v. 65, n. 1–2, p. 13–20, 1998. DOI: 10.1016/S0960-8524(98)00031-5.

MARQUES, B., ALMEIDA, J., TADEU, A., et al. "Rice husk cement-based composites for acoustic barriers and thermal insulating layers", **Journal of Building Engineering**, v. 39, n. February, p. 102297, 2021. DOI: 10.1016/j.job.2021.102297.

MASCHIO, G., KOUFOPANOS, C., LUCCHESI, A. "Pyrolysis, a promising route for biomass utilization", **Bioresource Technology**, v. 42, n. 3, p. 219–231, 1992. DOI: 10.1016/0960-8524(92)90025-S.

MENG, X., XIAO, F. S. "Green routes for synthesis of zeolites", **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1521–1543, 2014. DOI: 10.1021/cr4001513. .

MERDY, P., MEUNIER, J.-D., ZIARELLI, F., et al. "Evidence of humic acid-aluminium-silicon complexes under controlled conditions", **Science of The Total Environment**, v. 829, p. 154601, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154601.

MEZARI, B., MAGUSIN, P. C. M. M., ALMUTAIRI, S. M. T., et al. "Nature of enhanced brønsted acidity induced by extraframework aluminum in an ultrastabilized faujasite zeolite: An in situ NMR study", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 17, p. 9050–9059, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c00356.

MITANI, N., JIAN, F. M., IWASHITA, T. "Identification of the silicon form in xylem sap of rice (*Oryza sativa* L.)", **Plant and Cell Physiology**, v. 46, n. 2, p. 279–283, 2005. DOI: 10.1093/pcp/pci018.

MOORE, T. R., LARGE, D., TALBOT, J., et al. "The Stoichiometry of Carbon, Hydrogen, and Oxygen in Peat", **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 123, n. 10, p. 3101–3110, 2018. DOI: 10.1029/2018JG004574.

MOUSAVI, S. E. "Performance of Non-fired Green Brick Containing Rice Husk as Sustainable Building Material", **International Journal of Engineering**, v. 29, n. 3, p. 306–312, 2016. DOI: 10.5829/idosi.ije.2016.29.03c.04.

MULLER, P. "Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)", **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 1077–1184, 1 jan. 1994. DOI: 10.1351/pac199466051077.

- NAKASON, K., PANYAPINYOPOL, B., KANOKKANTAPONG, V., et al. "Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: Effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction", **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 5, p. 786–796, 2018. DOI: 10.1016/j.joei.2017.05.002.
- NANDA, S., AZARGOHAR, R., DALAI, A. K., et al. "An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925–941, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.05.058.
- NANDA, S., MOHAMMAD, J., REDDY, S. N., et al. "Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels", **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 157–191, 2014. DOI: 10.1007/s13399-013-0097-z.
- NANDA, S., RANA, R., SARANGI, P. K., et al., "A Broad Introduction to First-, Second-, and Third-Generation Biofuels". In: SARANGI, P. K., NANDA, S., MOHANTY, P. (Org.), **Recent Advancements in Biofuels and Bioenergy Utilization**, Singapore, Springer Singapore, 2018. p. 1–25. DOI: 10.1007/978-981-13-1307-3_1.
- NASCIMENTO, P. A. "Acácia negra: no pódio das mais demandadas", **Campo & Negócios - Florestas**, p. 27–33, 2020.
- NIZAMUDDIN, S., SIDDIQUI, M. T. H., BALOCH, H. A., et al. "Upgradation of chemical, fuel, thermal, and structural properties of rice husk through microwave-assisted hydrothermal carbonization", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 18, p. 17529–17539, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1876-7.
- OCAMPO, F., CUNHA, J. A., DE LIMA SANTOS, M. R., et al. "Synthesis of zeolite crystals with unusual morphology: Application in acid catalysis", **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n. 1–2, p. 102–109, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.09.037.
- OKOLIE, J. A., MUKHERJEE, A., NANDA, S., et al. "Next-generation biofuels and platform biochemicals from lignocellulosic biomass", **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 10, p. 14145–14169, 2021. DOI: 10.1002/er.6697.
- OKOLIE, J. A., NANDA, S., DALAI, A. K., et al. "Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass", **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2145–2169, 4 maio 2021. DOI: 10.1007/s12649-020-01123-0.
- OLAFSON, K. N., LI, R., ALAMANI, B. G., et al. "Engineering Crystal Modifiers: Bridging Classical and Nonclassical Crystallization", **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 23, p. 8453–8465, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03550.
- PANDIANGAN, K. D., SIMANJUNTAK, W., HADI, S., et al. "Physical characteristics and utilization of ZSM-5 prepared from rice husk silica and aluminum hydroxide as catalyst for transesterification of Ricinus communis oil", **Materials Research Express**, v. 8, n. 6, p. 065506, 2021. DOI: 10.1088/2053-1591/ac0365.

PANZELLA, L., MOCCIA, F., TOSCANESI, M., et al. "Exhausted woods from tannin extraction as an unexplored waste biomass: Evaluation of the antioxidant and pollutant adsorption properties and activating effects of hydrolytic treatments", **Antioxidants**, v. 8, n. 6, p. 10–14, 2019. DOI: 10.3390/antiox8060157.

PARK, S. W., JANG, C. H. "Characteristics of carbonized sludge for co-combustion in pulverized coal power plants", **Waste Management**, v. 31, n. 3, p. 523–529, 2011. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.10.009.

PARKER, L. M., BIBBY, D. M., PATTERSON, J. E. "Thermal decomposition of ZSM-5 and silicalite precursors", **Zeolites**, v. 4, n. 2, p. 168–174, 1984. DOI: 10.1016/0144-2449(84)90056-3.

PENG, L., LIANG, Y., HUANG, J., et al. "Mixed-Biomass Wastes Derived Hierarchically Porous Carbons for High-Performance Electrochemical Energy Storage", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 12, p. 10393–10402, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00477.

PEREIRA, M. M., GOMES, E. S., SILVA, A. V., et al. "Biomass-mediated ZSM-5 zeolite synthesis: When self-assembly allows to cross the Si/Al lower limit", **Chemical Science**, v. 9, n. 31, p. 6532–6539, 2018. DOI: 10.1039/c8sc01675e.

PÉREZ-RAMÍREZ, J., CHRISTENSEN, C. H., EGEHLAD, K., et al. "Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design", **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2530–2542, 2008. DOI: 10.1039/b809030k.

PHUNG, T. K., BUSCA, G. "On the Lewis acidity of protonic zeolites", **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 151–157, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.11.031.

PISUPATI, S. V., TCHAPDA, A. H., "Thermochemical Processing of Biomass". In: RAVINDRA, P. (Org.), **Advances in Bioprocess Technology**, 1. ed. Cham, Springer International Publishing, 2015. p. 1–533. DOI: 10.1007/978-3-319-17915-5.

PIZZI, A. "Condensed tannins for adhesives", **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 21, n. 3, p. 359–369, 1982. DOI: 10.1021/i300007a005.

PODE, R. "Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.051.

PUCCINI, M., CECCARINI, L., ANTICHI, D., et al. "Hydrothermal carbonization of municipal woody and herbaceous prunings: Hydrochar valorisation as soil amendment and growth medium for horticulture", **Sustainability**, v. 10, n. 3, 2018. DOI: 10.3390/su10030846.

QIN, X., LU, W., ASIRI, A. M., et al. "Green, Low-Cost Synthesis of Photoluminescent Carbon Dots by Hydrothermal Treatment of Willow Bark and

Their Application as An Effective Photocatalyst for Fabricating Au Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Glucose Detection", **Catalysis Science and Technology**, n. 207890, 2011. DOI: 10.1039/C2CY20635H

RACHNA, K., AGARWAL, A., SINGH, N. . "Rice husk and Sodium hydroxide activated Rice husk for removal of Reactive yellow dye from water", **Materials Today: Proceedings**, v. 12, p. 573–580, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.03.100.

RAJESH BANU, J., PREETHI, KAVITHA, S., et al. "Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy", **Fuel**, v. 302, n. April, p. 121086, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121086.

RAVANDI, R., KHOSHBIN, R., KARIMZADEH, R. "Synthesis of free template ZSM-5 catalyst from rice husk ash and co-modified with lanthanum and phosphorous for catalytic cracking of naphtha", **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 2, p. 451–461, 2018. DOI: 10.1007/s10934-017-0457-3.

ROBERTSON, J. B., VAN SOEST, P. J., "The detergent system of analysis and its application to human foods". In: JAMES, W. P. T., THEANDER, O. (Org.), **The Analysis of Dietary Fiber in Food**, New York, Marcel Dekker Inc., 1981. p. 123–158.

RODRIGUEZ CORREA, C., HEHR, T., VOGLHUBER-SLAVINSKY, A., et al. "Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140,, p. 137–147, 2019. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.03.007.

RODRÍGUEZ CORREA, C., STOLLOVSKY, M., HEHR, T., et al. "Influence of the Carbonization Process on Activated Carbon Properties from Lignin and Lignin-Rich Biomasses", **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 9, p. 8222–8233, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01895.

ROWLANDS, W. N., MASTERS, A., MASCHMEYER, T. "The Biorefinery—Challenges, Opportunities, and an Australian Perspective", **Bulletin of Science, Technology & Society**, v. 28, n. 2, p. 149–158, 2008. DOI: 10.1177/0270467607313960.

SEO, M. W., LEE, S. H., NAM, H., et al. "Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery", **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126109, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126109. .

SHAO, Y., ZHAO, J., LONG, Y., et al. "Two-step hydrothermal conversion of biomass waste to humic acid using hydrochar as intermediate", **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 17, n. 10, 2023. DOI: 10.1007/s11783-023-1719-8. .

SHEN, F., SU, J., ZHANG, X., et al. "Chitosan-derived carbonaceous material for highly efficient adsorption of chromium (VI) from aqueous solution", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 443–449, 2016. DOI:

10.1016/j.ijbiomac.2016.05.103.

SHI, N., LIU, Q., HE, X., et al. "Molecular Structure and Formation Mechanism of Hydrochar from Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates", **Energy and Fuels**, v. 33, n. 10, p. 9904–9915, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02174.

SHUPE, T. F., CATALLO, W. J. "Hydrothermal processing of Chinese tallow tree (*Triadica sebifera* syn. *Sapium sebiferum*) biomass", **Wood and Fiber Science**, v. 38, n. 1, p. 55–63, 2006.

SIDDIQUE, R., "Rice Husk Ash". In: SIDDIQUE, R. (Org.), **Waste Materials and By-Products in Concrete**, 1. ed. Berlin, Heidelberg, Springer, 2008. p. 235–264. DOI: 10.1007/978-3-540-74294-4_7.

SILVA, A. V., MIRANDA, L. S. M., NELE, M., et al. "Insights to achieve a better control of silicon-aluminum ratio and ZSM-5 zeolite crystal morphology through the assistance of biomass", **Catalysts**, v. 6, n. 2, 2016. DOI: 10.3390/catal6020030.

SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. DOI: 10.1351/pac198557040603.

SINGH, B., "Rice husk ash". In: SIDDIQUE, R., CACHIM, P. (Org.), **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications**, Duxford, Elsevier Ltd, 2018. p. 417–460. DOI: 10.1016/B978-0-08-102156-9.00013-4.

SMITH, J. V. "Structural classification of zeolites". 1, 1963. **Anais** [...] Washington, [s.n.], 1963. p. 281–290.

SOBHANARDAKANI, S., PARVIZIMOSAED, H., OLYAIE, E. "Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 8, p. 5265–5271, 2013. DOI: 10.1007/s11356-013-1516-1.

STÖCKER, M. "Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, n. 1–2, p. 3–48, 1999. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00319-9.

STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Framework Type Codes**. 2024. Disponível em: <http://www.iza-structure.org>. Acesso em: 15 fev. 2020.

SULTANA, A., NOVERA, T. M., ISLAM, M. A., et al. "Multi-response optimization for the production of Albizia saman bark hydrochar through hydrothermal carbonization: characterization and pyrolysis kinetic study", **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 12, p. 5783–5797, 2022. DOI: 10.1007/s13399-020-01182-2.

SUN, Z., ZHENG, M., HU, H., et al. "From biomass wastes to vertically aligned

graphene nanosheet arrays: A catalyst-free synthetic strategy towards high-quality graphene for electrochemical energy storage", **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 550–561, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.12.019.

SUTAS, J., MANA, A., PITAK, L. "Effect of rice husk and rice husk ash to properties of bricks", **Procedia Engineering**, v. 32, p. 1061–1067, 2012. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.02.055.

SUTEERAWATTANANONDA, N., KONGKAEW, N., PATUMSAWAD, S. "Hydrothermal carbonization of rice husk for fuel upgrading", **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 297, n. 1, 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/297/1/012007.

T AFLICK, T., SCHWENDLER, L. A., ROSA, S. M. L., et al. "Cellulose nanocrystals from acacia bark–Influence of solvent extraction", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 553–561, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.076.

TAHIR, P. M., HALIP, J. A., LEE, S. H., "Tannin-based bioresin as adhesives". In: ARIFFIN, H., SAPUAN, S. M., HASSAN, M. A. (Org.), **Lignocellulose for Future Bioeconomy**, Amsterdam, Elsevier, 2019. p. 109–133. DOI: 10.1016/B978-0-12-816354-2.00007-4.

TOLENTINO, C. M. C., DE LUNA, M. D. G., FUTALAN, C. M., et al. "Influence of hydrocarbons on hydrogen chloride removal from refinery off-gas by zeolite NaY derived from rice husks", **Science of the Total Environment**, v. 728, p. 138782, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138782.

TONG, X., CHEN, Z., ZHUO, H., et al. "Tailoring the physicochemical properties of chitosan-derived N-doped carbon by controlling hydrothermal carbonization time for high-performance supercapacitor application", **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 764–774, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.048.

TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 5. ed. Amsterdã, Elsevier, 2001.

UNREAN, P., LAI FUI, B. C., RIANAWATI, E., et al. "Comparative techno-economic assessment and environmental impacts of rice husk-to-fuel conversion technologies", **Energy**, v. 151, p. 581–593, 2018. DOI: 10.1016/j.energy.2018.03.112.

UNUR, E. "Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 92–101, 2013. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.09.027.

VADIVELAN, V., VASANTH KUMAR, K. "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.007.

VELÁZQUEZ-MALDONADO, J., JUÁREZ-LÓPEZ, P., ANZALDO-HERNÁNDEZ, J., et al. "Nutrient concentration of rice husk biochar", **Revista**

Fitotecnia Mexicana, v. 42, n. 2, p. 129–136, 2019. DOI: 10.35196/rfm.2019.2.129-136.

VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L. "Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes", **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140229.

VINACHES, P., BERNARDO-GUSMÃO, K., PERGHER, S. B. C. "An introduction to zeolite synthesis using Imidazolium-based cations as organic structure-directing agents", **Molecules**, v. 22, n. 8, p. 1307–1326, 2017. DOI: 10.3390/molecules22081307.

WANG, L., GUO, Y., ZHU, Y., et al. "A new route for preparation of hydrochars from rice husk", **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9807–9810, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.07.031.

WANG, L., GUO, Y., ZOU, B., et al. "High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation", **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1947–1950, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.100.

WANG, X., LI, G., WANG, W., et al. "Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2–3, p. 494–502, 2011. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.035.

WATANABE, M., KANAGURI, Y., SMITH, R. L. "Hydrothermal separation of lignin from bark of Japanese cedar", **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 696–703, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.09.009.

WEIDEMANN, E., NIINIPUU, M., FICK, J., et al. "Using carbonized low-cost materials for removal of chemicals of environmental concern from water", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 16, p. 15793–15801, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1781-0.

WIKBERG, H., GRÖNBERG, V., JERMAKKA, J., et al. "Hydrothermal refining of biomass — An overview and future perspectives", **Tappi Journal**, v. 14, n. 3, p. 195–207, 2015. DOI: 10.32964/tj14.3.195.

WRIGHT, P. A., LOZINSKA, M., "Structural chemistry and properties of zeolites". In: MARTÍNEZ, C., PÉREZ-PARIENTE, J. (Org.), **Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications**, 1. ed. Valencia, Editorial Universitat Politècnica de València, 2011. p. 1–36.

YANG, X., LU, T., CHEN, C., et al. "Synthesis of hierarchical AIPO-n molecular sieves templated by saccharides", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1–3, p. 176–182, 2011. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.04.011.

YOSHIDA, S., ONISHI, Y., KITAGISHI, K. "The chemical nature of silicon in rice plant", **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 5, n. 1, p. 23–27, 1959. DOI: 10.1080/00380768.1959.10430890.

YU, H., LI, F., HE, W., et al. "Synthesis of micro-mesoporous ZSM-5 zeolite with

microcrystalline cellulose as co-template and catalytic cracking of polyolefin plastics", **RSC Advances**, v. 10, n. 37, p. 22126–22136, 2020. DOI: 10.1039/d0ra03082a.

YUZER, N., CINAR, Z., AKOZ, F., et al. "Influence of raw rice husk addition on structure and properties of concrete", **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 54–62, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.070.

ZEOLYST. **Standard Zeolite Powders > ZSM-5 Information**. 2023. Disponível em: <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.html>. Acesso em: 5 ago. 2023.

ZHANG, F., ZHANG, S., CHEN, L., et al. "Utilization of bark waste of Acacia mangium: The preparation of activated carbon and adsorption of phenolic wastewater", **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113157, 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113157.

ZHANG, Q., WANG, Q., WANG, S. "Efficient heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-doped SAPO-44 zeolite synthesized from bauxite and rice husk", **Chemical Physics Letters**, v. 753, p. 137598, 2020. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137598.

ZHANG, S., ZHU, X., ZHOU, S., et al., "Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application". In: OK, Y. S., TSANG, D. C. W., BOLAN, N., et al. (Org.), **Biochar from Biomass and Waste**, Amsterdam, Elsevier, 2019. p. 275–294. DOI: 10.1016/B978-0-12-811729-3.00015-7.

ZHANG, S., CHEN, T., XIONG, Y., et al. "Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk", **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 403–409, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.10.002.

ZHANG, S., SU, Y., ZHU, S., et al. "Effects of pretreatment and FeCl₃ preload of rice husk on synthesis of magnetic carbon composites by pyrolysis for supercapacitor application", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 135, p. 22–31, 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.09.026.

ZHANG, S., ZHU, S., ZHANG, H., et al. "Synthesis and characterization of rice husk-based magnetic porous carbon by pyrolysis of pretreated rice husk with FeCl₃ and ZnCl₂", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 147, n. February, p. 104806, 2020. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104806.

ZHOU, C. H., XIA, X., LIN, C. X., et al. "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels", **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 11, p. 5588–5617, 2011. DOI: 10.1039/c1cs15124j.

ZHU, L., SHEN, F., SMITH, R. L., et al. "High-Performance Supercapacitor Electrode Materials from Chitosan via Hydrothermal Carbonization and Potassium Hydroxide Activation", **Energy Technology**, v. 5, n. 3, p. 452–460, 2017. DOI: 10.1002/ente.201600337.

ANEXO I



ATA Nº 139

Ata da Reunião da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de

HELENA SCHNEIDER
Mestra em Engenharia Química

Data: 09/04/2024

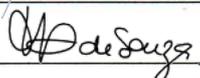
Título: **“SÍNTESE DE ZEÓLITA ZSM-5 TEMPLATE-FREE EMPREGANDO HIDROCHARS ORIUNDOS DE BIOMASSA”**

Prof. Orientadores: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio – DEQUI/UFRGS
Prof. Dra. Isabel Cristina Tessaro – DEQUI/UFRGS

Prof. Coorientadora: Dra. Camila Gomes Flores – H. B. Fuller/França

Comissão Julgadora:

Prof. Dra. Francine Bertella – UFPR
Prof. Dr. Marçal Pires – PUCRS
Prof. Dra. Michèle Oberson de Souza – IQ/UFRGS

<u>Julgamento:</u>	Assinatura	Parecer(*)
	 _____	<u>Aprovada</u>
	 _____	Aprovada
	 _____	Aprovada

Parecer Final: Aprovada

Observações: Sugestões de alterações entregues à candidata por ocasião da defesa.

(*) Aprovado ou Reprovado.

APÊNDICE I

Tabela I.1 – Análise da influência do tratamento hidrotérmico no teor de carbono do sólido para a casca de arroz in natura (RH) e casca de acacia Negra exausta (BW) através de análise estatística ANOVA de uma via e teste de Dunnett post-hoc, considerando $p < 0,05$ significativo.

Comparação	Significante?	p
RH vs. RH1 (5 h, 180 °C)	Não	0,9933
RH vs. RH2 (15 h, 180 °C)	Não	0,7748
RH vs. RH3 (5 h, 200 °C)	Não	0,9908
RH vs. RH4 (15 h, 200 °C)	Não	0,0752
RH vs. RH5 (5 h, 220 °C)	Sim	0,0484
RH vs. RH6 (15 h, 220 °C)	Sim	<0,0001
RCAN vs. RCAN1 (5 h, 180 °C)	Sim	0,0037
RCAN vs. RCAN2 (15 h, 180 °C)	Sim	<0,0001
RCAN vs. RCAN3 (5 h, 200 °C)	Sim	0,0053
RCAN vs. RCAN4 (15 h, 200 °C)	Sim	<0,0001
RCAN vs. RCAN5 (5 h, 220 °C)	Sim	<0,0001
RCAN vs. RCAN6 (15 h, 220 °C)	Sim	<0,0001

APÊNDICE II

Tabela II.1 – Comparação textural (área superficial específica e externa, volume de poros total, microporos e mesoporos e fator hierárquico) para avaliar influência da calcinação na zeólita *template-free* sintetizada sem hidrochar realizada através de análise estatística teste t não-pareado considerando $p < 0,05$ significativo.

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	HF ^a
TF-ZSM-5	251 ± 35	64 ± 16	0,13 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,043 ± 0,006	0,17 ± 0,02
TFC-ZSM-5	251 ± 34	67 ± 16	0,13 ± 0,02	0,090 ± 0,008	0,04 ± 0,01	0,18 ± 0,01
Análise estatística						
p	0,9945	0,8926	0,9376	0,8954	0,9762	0,6490

^a fator hierárquico

Tabela II.2 – Comparação textural (área superficial específica e externa, volume de poros total, microporos e mesoporos e fator hierárquico) para avaliar influência da quantidade e tipo de hidrochar adicionado à zeólita realizada através de análise estatística ANOVA de duas vias e o teste de Tukey *post-hoc* considerando $p < 0,05$ significativo.

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	HF ^a
TF-ZSM-5	251 ± 35	64 ± 16	0,13 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,043 ± 0,006	0,17 ± 0,02
2RH-ZSM-5	189 ± 16	44 ± 4	0,108 ± 0,005	0,07 ± 0,01	0,036 ± 0,006	0,15 ± 0,01
5RH-ZSM-5	241 ± 1	56 ± 9	0,135 ± 0,001	0,091 ± 0,005	0,044 ± 0,003	0,15 ± 0,02
2BW-ZSM-5	245 ± 17	63 ± 13	0,139 ± 0,003	0,089 ± 0,002	0,050 ± 0,001	0,16 ± 0,02
5BW-ZSM-5	258 ± 6	76 ± 2	0,147 ± 0,002	0,090 ± 0,002	0,0573 ± 0,0002	0,178 ± 0,003
Análise estatística						
Fator	p					
Quantidade	0,5014	0,6350	0,3170	0,3964	0,3119	0,7723
Tipo	0,3137	0,5369	0,2589	0,3032	0,2205	0,7283
Interação	0,2387	0,2113	0,1124	0,3826	0,0545	0,4197

^a fator hierárquico

APÊNDICE III

Tabela III.1 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos após 3 min de reação de craqueamento de n-hexano utilizando as diferentes zeólitas sintetizadas.

	TF-ZSM-5	TFC-ZSM-5	2RH-ZSM-5	5RH-ZSM-5	2BW-ZSM-5	5BW-ZSM-5
CH₄	10	13	7	11	10	10
C₃H₆	54	57	52	59	54	56
C₄H₁₀	18	15	22	16	19	9
C₄H₈	9	8	8	7	8	19
C₅	7	6	10	5	8	0
C₆₊	1	1	1	1	1	5

Tabela III.2 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos após 17 min de reação de craqueamento de n-hexano utilizando as diferentes zeólitas sintetizadas.

	TF-ZSM-5	TFC-ZSM-5	2RH-ZSM-5	5RH-ZSM-5	2BW-ZSM-5	5BW-ZSM-5
CH₄	8	14	10	11	7	12
C₃H₆	50	57	53	57	50	56
C₄H₁₀	22	13	18	16	25	20
C₄H₈	9	9	9	8	7	7
C₅	10	6	8	6	10	0
C₆₊	1	2	1	1	1	5

Tabela III.3 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos após 32 min de reação de craqueamento de n-hexano utilizando as diferentes zeólitas sintetizadas.

	TF-ZSM-5	TFC-ZSM-5	2RH-ZSM-5	5RH-ZSM-5	2BW-ZSM-5	5BW-ZSM-5
CH₄	10	13	12	8	8	2
C₃H₆	52	49	52	52	51	76
C₄H₁₀	18	10	17	20	22	6
C₄H₈	10	8	10	9	7	15
C₅	9	5	8	10	9	-
C₆₊	1	15	1	2	2	-

- representa valores não detectados pela análise por GC

APÊNDICE IV

Tabela IV.1 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos de reação de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita TF-ZSM-5.

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
DME	-	-	52,9	97,9	98,6
C₂H₄	32,1	31,0	14,1	0,3	-
C₃H₆	45,0	45,6	20,4	0,9	0,6
C₄H₈	13,2	12,0	5,9	-	-
C₅	4,1	5,4	3,6	-	-
C₆₊	5,7	6,0	3,1	0,7	0,7

- representa valores não detectados pela análise por GC

Tabela IV.2 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos de reação de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita TFC-ZSM-5.

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
DME	88,2	x	98,7	92,7	97,5
C₂H₄	0,2	x	-	-	< 0,1
C₃H₆	0,3	x	-	0,5	0,1
C₄H₈	-	x	-	0,1	-
C₅	-	x	-	1,3	-
C₆₊	11,2	x	1,3	5,5	2,2

- representa valores não detectados pela análise por GC

x representa medidas não coletadas

Tabela IV.3 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos de reação de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 2RH-ZSM-5.

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
DME	90,2	92,3	97,2	97,4	98,6
C₂H₄	-	-	0,1	-	-
C₃H₆	-	-	-	-	-
C₄H₈	-	-	-	-	-
C₅	-	-	-	-	-
C₆₊	9,8	7,7	2,5	2,6	1,4

- representa valores não detectados pela análise por GC

Tabela IV.4 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos de reação de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 5RH-ZSM-5.

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
DME	91,2	92,1	96,2	95,7	95,0
C₂H₄	0,1	-	-	-	-
C₃H₆	0,2	-	-	-	-
C₄H₈	-	0,1	-	-	-
C₅	-	-	-	-	-
C₆₊	8,4	7,8	3,5	4,1	4,9

- representa valores não detectados pela análise por GC

Tabela IV.5 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos de reação de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 2BW-ZSM-5.

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
DME	-	95,8	98,2	x	99,1
C₂H₄	42,4	-	0,1	x	< 0,1
C₃H₆	38,1	0,4	-	x	-
C₄H₈	6,7	-	-	x	-
C₅	2,4	-	-	x	-
C₆₊	8,8	3,4	1,5	x	0,9

- representa valores não detectados pela análise por GC

x representa medidas não coletadas

Tabela IV.6 – Seletividade (%) para os diferentes hidrocarbonetos nos tempos de reação de 1, 2, 3, e 4 h da zeólita 5BW-ZSM-5.

	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
DME	12,9	94,2	94,5	97,5	97,2
C₂H₄	25,8	0,4	1,2	-	0,2
C₃H₆	27,3	0,7	1,7	0,3	0,3
C₄H₈	6,7	-	-	-	-
C₅	4,2	-	-	-	-
C₆₊	23,1	4,6	2,7	2,1	2,3

- representa valores não detectados pela análise por GC